NEUE FOLGE · BAND 143 · HEFT 5—6

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
H. MEERWEIN, P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18B

Ausgegeben am 5. Juli 1935

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut für Technologie der Heilmittel der Universität Poznań (Posen)

T. Ślebodziński: Über den Austausch eines Halogenatoms des aromatischen Kerns gegen die Nitrilgruppe unter dem Einfluß von Nickelcyanür 115

Karl Stephan-Berlin: Über Deutsches Balsamterpentinöl 123

Mitteilungen aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kioto

Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. XII. Mitteilung: Die Nitrierung und Sulfurierung aromatischer Verbindungen . . 127

Karl Lauer und Ryohei Oda: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. XIII. Mitteilung: Über die Sulfurierung des Toluols und die dirigierende Wirkung der Methylgruppe 139

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

P. Pfeiffer, K. Schwenzer und K. Kumetat: Isomerie bei halochromen Verbindungen. (3. Mitteilung) 143

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

K. v. Auwers und R. Hügel: Über gechlorte Benzal-acetophenone und Hydrindone 157

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

Kurt Feuerstein: Synthese von Dioxyzimtaldehyden 174

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von JOHANN AMBROSIUS BARTH, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B

Für das Journal werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 50 Sonderabzüge kostenlos.

1935 erscheinen die Bände 142—144. Bezugspreis je Band RM. 15.—, mit Porto im Inland RM. 15.60, im Ausland RM. 15.70. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

Jeder Bogen wird streng kontrolliert!

Schon die Hadern-Rohstoffe, die für S. & S.-Filtrier-Papiere Verwendung finden, werden je nach Güte und Gewebeart in viele Sorten unterteilt, die dann wiederum je nach ihrer späteren Aufgabe mit verschiedenem Mahlungsgrad und verschiedenen Faserlängen weiterverarbeitet werden. Die fertigen Bogen unterliegen schließlich noch einer äußerst gründlichen Handsortierung, bei der die Papiere, die auch nur den geringsten Fehler aufweisen (Wasserflecke, unrichtiges Grammgewicht etc.), sofort ausgeschieden werden.

FILTRIER-PAPIERE

» vorbildlich seit über 50 Jahren «

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL · DÜREN/RL.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 143, Heft 5—6 **5. Juli 1935**

Mitteilung aus dem Chemischen Institut für Technologie der Heilmittel der Universität Poznań (Posen)

Über den Austausch eines Halogenatoms des aromatischen Kerns gegen die Nitrilgruppe unter dem Einfluß von Nickelcyanür

Von **T. Ślebodziński**

(Eingegangen am 3. Mai 1935)

Ullmann[1]) hat zwei Moleküle einer aromatischen Verbindung, die ein Halogenatom und eine Nitrogruppe im Kern enthielt, in Gegenwart von Kupfer zu einem Diphenylderivat kondensiert.

Er stellte dabei fest, daß nicht nur die Nitrohalogenverbindungen, die im Kern ein bewegliches Halogenatom enthalten, sondern auch andere aromatische Halogenverbindungen, die keine negative Gruppe in ortho- oder para-Stellung aufweisen, sich leicht und mit guter Ausbeute zu Diphenylderivaten kondensieren lassen.

Bei dem Versuch der Kondensation von o-Chlorbenzoesäure in Anilin zu Diphensäure in Gegenwart von Kupfer stellte Ullmann[2]) aber fest, daß sich anstatt Diphensäure Phenyl-anthranilsäure bildet.

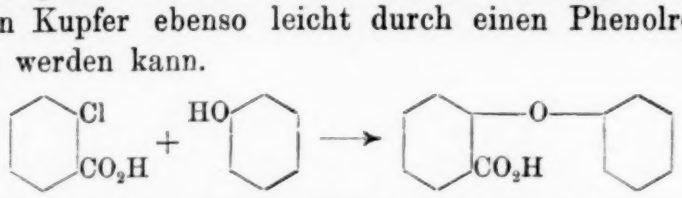
Die Versuche wurden auch mit anderen aromatischen Aminen ausgeführt, wobei Ullmann zu dem Ergebnis kam, daß der positive Verlauf der Reaktion von der Gegenwart des Kupfers abhängig ist.

Spätere Untersuchungen[3]) überzeugten Ullmann, daß die leichte Substitution des Halogens in o-Chlor-benzcesäure durch

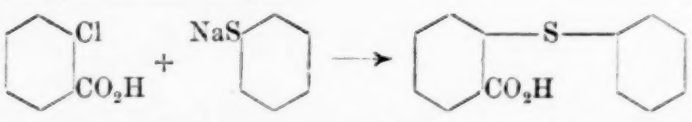
---

[1]) F. Ullmann u. J. Bielecki, Ber. **34**, 2174 (1901).
[2]) F. Ullmann, Ber. **36**, 2382 (1903).
[3]) F. Ullmann, Ber. **37**, 853 (1904).

ein aromatisches Amin sich nicht nur auf diese Klasse von Verbindungen beschränkt, sondern daß das Halogen in Gegenwart von Kupfer ebenso leicht durch einen Phenolrest substituiert werden kann.



Goldberg[1]) tauschte später das Halogenatom des Benzolkerns gegen den Thiophenolrest aus; er benutzte zu seinen Versuchen gleichfalls Kupfer:



Rosenmund[2]) führte, ausgehend von den Ergebnissen der Versuche Ullmanns mit Kupfer, zahlreiche Untersuchungen über die Möglichkeit, das Halogen des aromatischen Kerns durch andere Substituenten, vor allem durch die Nitrilgruppe zu vertreten, aus. Die Untersuchungen ergaben, daß man in jedem Falle, unabhängig davon, ob neben dem Halogen eine positive oder negative Gruppe, oder überhaupt kein anderer Substituent vorhanden war, immer die entsprechenden aromatischen Säuren erhält. Analog verhielt es sich, wenn an Stelle eines Halogenatoms im Kern mehrere enthalten waren, wobei alle Halogene des aromatischen Kerns substituiert wurden:

Um sich zu überzeugen, welchen Einfluß Kupfer auf den Verlauf der Reaktion hat, führte Rosenmund zwei parallele Versuche aus, in denen nur die Menge des angewandten Kupfercyanürs verschieden war. Mit 0,6 g CuCN auf 1 g Brombenzol erhielt er 78% Benzoesäure, mit 0,006 g CuCN wurden jedoch nur 4% Brombenzol in Benzoesäure umgewandelt.

Rosenmund führte außerdem zahlreiche Versuche aus, die den Einfluß der Salze anderer Metalle, wie Silber, Nickel, Kobalt und Cadmium feststellen sollten, wobei er die Bildung

[1]) J. Goldberg, Ber. **37**, 4526 (1904).
[2]) K. W. Rosenmund u. E. Struck†, Ber. **52**, 1749 (1919).

von p-Toluidin aus p-Bromtoluol untersuchte; er wählte diese Reaktion, weil die Substituierung des Halogens in Gegenwart von Kupfer durch das Amin schneller erfolgt als die durch eine andere Gruppe. In allen Fällen konnte er jedoch nur Spuren von p-Toluidin erhalten, die sich ebenso bei Abwesenheit der erwähnten Metalle bilden, während ähnliche Versuche mit Kupfer mehr als 90% p-Toluidin ergeben.

Die negativen Ergebnisse der Versuche, p-Toluidin in Gegenwart der oben erwähnten Metalle zu erhalten, konnten jedoch kein genügender Beweis dafür sein, daß der Austausch eines Halogenatoms des Kerns gegen die Nitrilgruppe in Gegenwart von Nickel nicht stattfinden könnte. Schon die ersten Proben, die Korczyński[1]) in dieser Hinsicht mit Brombenzol unter Benutzung von Nickelcyanür ausführte, gaben befriedigende Ergebnisse.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, festzustellen, ob dieser Ersatz des Halogens durch die Nitrilgruppe unter dem Einfluß von Nickelcyanür einen allgemeinen Charakter hat und, im Falle eines positiven Ergebnisses, ob und wie die Gegenwart anderer Substituenten den Verlauf der Reaktion beeinflußt.

Versuchsteil

1. Benzoesäure aus Chlorbenzol

Zu einer Lösung von 10 g Chlorbenzol in 20,5 g 95-prozent. Äthanol wurden 17,5 g KCN und 10,5 g $NiCl_2.6\,H_2O$ in 48 g Wasser gegeben. Die Mischung wurde in einem Bombenrohr aus Jenaer Glas im Autoklav 20 Stunden auf 260—270° erhitzt; der Druck betrug bis 30 Atmosphären.

Das Reaktionsprodukt, das einen schwachen Ammoniakgeruch aufwies, wurde längere Zeit mit Knochenkohle erhitzt, um es von Ammoniak und unverändertem Chlorbenzol zu befreien, dann wurde es filtriert und die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Da hierdurch keine Benzoesäure ausgefällt wurde, extrahierte man die Flüssigkeit mit Äther und verdampfte den Ätherauszug. Der Rückstand wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Knochenkohle gekocht und

[1]) A. Korczyński†, A. Reinholz u. E. Schmidt, Roczn. Chem. 9, 736 (1929).

dann filtriert. Aus dem stark konz. Filtrat fällte man mit Salzsäure freie Benzoesäure. Die Ausbeute betrug 0,2 g, also 1,84 % der theoretischen. Schmp. 121—122°.

0,1131 g Subst.: 0,2843 g CO_2, 0,0483 g H_2O.

$C_7H_6O_2$ Ber. C 68,83 H 4,96 Gef. C 68,56 H 4,78

2. Benzoesäure aus Brombenzol

Eine Mischung von 10 g Brombenzol, 15 g Alkohol, 12,5 g Kaliumcyanid, 7,5 g krystallisiertes Nickelchlorür und 35 g Wasser wurde wie oben erhitzt. Das Manometer zeigte einen Druck von 58—60 Atmosphären an. Das Reaktionsprodukt wurde von Ammoniak, Alkohol und Brombenzol durch Erwärmen mit Knochenkohle befreit, wonach man die Benzoesäure ausfällte. Aus der Mutterlauge wurde der Rest der Benzoesäure wie unter 1. gewonnen. Die vereinten Rohprodukte wurden aus Wasser umkrystallisiert, und man erhielt 6,3 g Benzoesäure, also 81,08 % der theoretischen Ausbeute. Schmelzpunkt 121°.

0,1325 g Subst.: 0,3335 g CO_2, 0,0568 g H_2O.

$C_7H_6O_2$ Ber. C 68,83 H 4,96 Gef. C 68,65 H 4,80

Die Benzoesäure wurde durch Umwandlung in Benzoylchlorid, Sdp. 197–198° und Benzamid, Schmp. 128°, identifiziert.

3. Benzoesäure aus Jodbenzol

Aus 10 g Jodbenzol, 11,5 g Alkohol, 9,5 g Kaliumcyanid, 6 g krystallisiertem Nickelchlorür und 27 g Wasser erhielt man, wie oben, 4,65 g Benzoesäure vom Schmp. 122°. Ausbeute 72,54 % d. Th.

0,1248 g Subst.: 0,3144 g CO_2, 0,0534 g H_2O.

$C_7H_6O_2$ Ber. C 68,83 H 4,96 Gef. C 68,71 H 4,79

4. o-Toluylsäure aus o-Chlortoluol

10 g o-Chlortoluol, 18,5 g Alkohol, 15,5 g Kaliumcyanid, 9,5 g krystallisiertes Nickelchlorür und 43 g Wasser ergaben bei den gleichen Versuchsbedingungen 0,8 g Säure. Ausbeute 7,44 %. Schmp. 103—104°.

0,1368 g Subst.: 0,3533 g CO_2, 0,0719 g H_2O.

$C_8H_8O_2$ Ber. C 70,55 H 5,93 Gef. C 70,43 H 5,88

5. m-Toluylsäure aus m-Chlortoluol

Aus 10 g m-Toluol erhielt man 0,5 g Säure. Ausbeute 4,65%. Schmp. 110—111°.

0,1538 g Subst.: 0,3957 g CO_2, 0,0798 g H_2O.

$C_8H_8O_2$ Ber. C 70,55 H 5,93 Gef. C 70,32 H 5,82

6. p-Toluylsäure aus p-Chlortoluol

10 g p-Chlortoluol gaben 0,5 g Säure. Ausbeute 4,65%. Schmp. 177—178°.

0,1083 g Subst.: 0,2796 g CO_2, 0,0565 g H_2O.

$C_8H_8O_2$ Ber. C 70,55 H 5,93 Gef. C 70,41 H 5,84

7. o-Toluylsäure aus o-Bromtoluol

Aus 10 g o-Bromtoluol, 13,5 g Alkohol, 11,5 g Kaliumcyanid, 7 g krystallisiertem Nickelchlorür und 32 g Wasser wurden 1,2 g Säure erhalten. Ausbeute 15,08%. Schmelzpunkt 103°.

0,1296 g Subst.: 0,3344 g CO_2, 0,0667 g H_2O.

$C_8H_8O_2$ Ber. C 70,55 H 5,93 Gef. C 70,38 H 5,76

Um die Säure zu identifizieren, wurde 1 g der Säure mit 15 ccm Methylalkohol und 2 g konz. Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Der Siedepunkt des entstandenen Methylesters betrug 208°.

8. m-Toluylsäure aus m-Bromtoluol

10 g m-Bromtoluol ergab bei den gleichen Versuchsbedingungen wie oben 0,5 g Säure, also eine Ausbeute von 6,28%. Schmp. 110°.

0,1602 g Subst.: 0,4128 g CO_2, 0,0822 g H_2O.

$C_8H_8O_2$ Ber. C 70,55 H 5,93 Gef. C 70,27 H 5,74

9. o-Toluylsäure aus o-Jodtoluol

Aus 10 g o-Jodtoluol, 11 g Alkohol, 9 g Kaliumcyanid, 5,5 g krystallisiertem Nickelchlorür in 25 g Wasser erhielt man 2,2 g o-Toluylsäure. Ausbeute 35,25%. Schmp. 103 bis 104°.

0,1437 g Subst.: 0,3713 g CO_2, 0,0744 g H_2O.

$C_8H_8O_2$ Ber. C 70,55 H 5,93 Gef. C 70,46 H 5,79

Identifizierung durch den Methylester vom Sdp. 208°.

10. m-Toluylsäure aus m-Jodtoluol

Aus 10 g m-Jodtoluol wurden 2 g Säure erhalten. Ausbeute 32,05%. Schmp. 110—111°.

0,0987 g Subst.: 0,2550 g CO_2, 0,0327 g H_2O.

$C_8H_8O_2$ Ber. C 70,55 H 5,93 Gef. C 70,45 H 5,87

Identifizierung durch den Methylester, Sdp. 214—215°. 2 Stunden am Rückflußkühler erwärmt. Man erhielt eine ölige Flüssigkeit, deren Sdp. 214—215° betrug.

11. p-Toluylsäure aus p-Jodtoluol

Aus 10 g p-Jodtoluol erhielt man 2 g Säure. Ausbeute 32,05%. Schmp. 178°.

0,1307 g Subst.: 0,3343 g CO_2, 0,0683 g H_2O.

$C_8H_8O_2$ Ber. C 70,55 H 5,93 Gef. C 70,40 H 5,85

Der Methylester ließ sich aus Petroläther umkrystallisieren. Schmp. 33°.

12. Terephthalsäure aus p-Dichlorbenzol

Aus 10 g p-Dichlorbenzol, 31,5 g Alkohol, 26,5 g Kaliumcyanid und 16 g krystallisiertem Nickelchlorür in 74 g Wasser wurden 1,4 g Terephthalsäure erhalten. Ausbeute 12,39%.

0,1647 g Subst.: 0,3480 g CO_2, 0,0522 g H_2O.

$C_8H_6O_4$ Ber. C 57,81 H 3,64 Gef. C 57,62 H 3,55

Der Dimethylester bildete große Nadeln und schmolz bei 140°.

13. Isophthalsäure aus m-Jodbenzoesäure

7,5 g m-Jodbenzoesäure, 7 g Alkohol, 6 g Kaliumcyanid und 3,5 g krystallisiertes Nickelchlorür in 17 g Wasser ergaben 4,99 g Isophthalsäure. Ausbeute 99,4%. Schmp. 344 bis 346°.

0,1589 g Subst.: 0,3363 g CO_2, 0,0501 g H_2O.

$C_8H_6O_4$ Ber. C 57,81 H 3,64 Gef. C 57,73 H 3,53

Der Schmelzpunkt des Dimethylesters betrug 67—68°.

14. p,p′-Diphensäure aus p,p′-Dibromdiphenyl

10 g p,p′-Dibromdiphenyl, 15 g Alkohol, 12,5 g Kaliumcyanid und 7,5 g krystallisiertes Nickelchlorür mit 35 g Wasser ergaben 0,4 g p,p′-Diphensäure; Ausbeute 5,15%.

0,1445 g Subst.: 0,3671 g CO_2, 0,0519 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_4$ Ber. C 69,40 H 4,16 Gef. C 69,29 H 4,02

15. α-Naphthoesäure aus α-Bromnaphthalin

Aus 10 g α-Bromnaphthalin, 11,5 g Alkohol, 9,5 g Kaliumcyanid und 5,7 g krystallisiertem Nickelchlorür in 26,5 g Wasser wurden 1,7 g α-Naphthoesäure erhalten. Ausbeute 20,45%. Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Produkts 161°.

0,1023 g Subst.: 0,2874 g CO_2, 0,0418 g H_2O.

$C_{11}H_8O_2$ Ber. C 76,72 H 4,69 Gef. C 76,61 H 4,57

16. Versuch zur Darstellung von p-Nitrobenzoesäure aus p-Nitrobrombenzol

10 g p-Nitrobrombenzol in 11,5 g Alkohol wurden, wie oben, mit 9,7 g Kaliumcyanid und 5,9 g Nickelchlorür in 27 g Wasser erwärmt. Im Reaktionsprodukt wurden weder p-Nitrobenzoesäure, noch Terephthalsäure gefunden, wie man es nach analogen Versuchen von Rosenmund hätte vermuten können, der Phthalsäure aus o-Chlornitrobenzol bei über 195° erhielt. Das Reaktionsprodukt habe ich nicht weiter geprüft.

17. p-Aminobenzoesäure aus p-Bromanilin

10 g p-Bromanilin und 13,5 g Äthylalkohol wurden, wie oben, mit 11,5 g Kaliumcyanid und 6,9 g krystallisiertem Nickelchlorür in 31,5 g Wasser erhitzt.

Da man im Reaktionsprodukt keine p-Aminobenzoesäure fand, wurde es nicht weiter untersucht.

Zusammenfassung

Es wurde die Austauschreaktion eines Halogens des aromatischen Kerns gegen die Nitrilgruppe, in Gegenwart von Nickelcyanür, untersucht. Die Reaktion wurde mit Chlor-, Brom- und Jodbenzol, o-, m- und p-Chlor- und Jodtoluol, mit o- und m-Bromtoluol, p-Dichlorbenzol, mit m-Jodbenzoesäure,

p-Nitrobrombenzol, p-Bromanilin, α-Bromnaphthalin und p,p'-Dibromdiphenyl ausgeführt.

Außer bei p-Nitrobrombenzol und p-Bromanilin erhielt man in allen Fällen die entsprechenden aromatischen Säuren.

1. Es wurde festgestellt, daß in den Untersuchungen von aromatischen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen die Ausbeute der entstehenden aromatischen Säure vom Atomgewicht des Halogens abhängig ist und mit diesem wächst; eine Ausnahme bildet Jodbenzol.

2. Bei der Untersuchung von aromatischen Verbindungen, die neben dem Halogenatom noch eine Alkylgruppe (in unserem Falle die Methylgruppe) im Benzolkern enthalten, wurde die beste Ausbeute beobachtet, wenn die Alkylgruppe sich in o-Stellung zum Halogenatom befand. Ein Unterschied in der Ausbeute bei m- oder p-Stellung wurde nicht festgestellt.

Im allgemeinen wirkt die Anwesenheit einer Alkylgruppe hemmend auf den Verlauf der Reaktion; dieselbe Wirkung scheint die Phenylgruppe auszuüben.

3. Die Anwesenheit eines zweiten Halogens im Benzolkern fördert die Ausbeute der aromatischen Säure, wobei beide Halogenatome ausgetauscht werden.

4. Die Untersuchungen, die ausgeführt wurden, um eine aromatische Aminosäure zu erhalten, waren erfolglos. In diesem Falle ist also Kupfercyanid, von Rosenmund zu Austauschreaktionen angewandt, wirksamer als Nickelcyanür.

5. Sowohl in den Untersuchungen von Rosenmund als auch bei uns scheint die Anwesenheit der Nitrogruppe bei der von uns eingehaltenen Temperatur weitergehende Umwandlungen des Nitro-halogen-aryls zu verursachen; diese Umwandlungen wurden jedoch nicht näher untersucht.

6. Carboxyl beeinflußt die Beweglichkeit des Halogens im Benzolkern derart, daß bei der Untersuchung von m-Jodbenzoesäure der Austausch von Jod gegen Cyan quantitativ verläuft.

7. Die beim α-Halogenderivat des Naphthalins beobachtete geringere Ausbeute an α-Naphthoesäure scheint darauf hinzuweisen, daß das Halogenatom im Naphthalinkern eine geringere Reaktionsfähigkeit besitzt als im Benzolkern.

Poznań, den 1. Mai 1935.

Über Deutsches Balsamterpentinöl

Von **Karl Stephan**

(Eingegangen am 14. Mai 1935)

Bisher mußte der gesamte deutsche Bedarf an Harz und Terpentinöl aus dem Auslande eingeführt werden zum Schaden unserer Devisenbewirtschaftung. Man dachte nun daran, auch in Deutschland durch Harzen von Kiefern (Pinus sylvestris) Harz und Öl zu gewinnen. Neuerdings ist Herr Helmuth G. R. Eckert damit beschäftigt, Harzungen in größerem Maßstabe für die Papierindustrie durchzuführen. Für die Rentabilität ist es wichtig, sich Klarheit über die Qualität der erzielten Produkte zu verschaffen. Von obengenannter Seite gingen mir diverse Balsamproben zu. Das daraus gewonnene Harz war von ganz hervorragender Farbe und muß als sehr gut bezeichnet werden. Genauere Untersuchungen über das Terpentinöl fehlen bislang. Mir wurde ein Muster von etwa 10 kg zur Untersuchung übergeben. Der Terpentinbalsam war im Sommer 1934 bei Zeithain in Sachsen gewonnen und wurde in Dresden destilliert. Das spezifische Gewicht des Öles betrug 0,864 bei 20°, die optische Drehung + 17,25°, die Verseifungszahl 0. Der Geruch war der eines normalen Terpentinöls. Anders aber war das Siedeverhalten, denn bis 160° gingen nur 10% über, während bei französischem Terpentinöl etwa 75% übergehen, bei amerikanischem 80% und bei griechischem 90%. Das Öl muß also anders zusammengesetzt sein und höher siedende Bestandteile enthalten. Dies wurde durch die weitere Untersuchung bestätigt. Das Öl (7,5 kg) wurde nun mit einer Perlkolonne langsam bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Die Schwierigkeit lag besonders darin, drei Körper mit dicht beieinander liegenden Siedepunkten — α-Pinen 156—158°, Nopinen 162—165° und

Caren 170—173° — zu trennen, was nur durch vielfaches Destillieren zu erreichen war. Es gingen über:

1.	10% von 150 —160 °C	A	d_{20} = 0,858; opt. Drehung + 26,48°
2.	10% „ 160 —161 °C		
3.	10% „ 161 —162,5 °C		
4.	10% „ 162,5—164 °C	B	d_{20} = 0,864; opt. Drehung + 16,65°
5.	10% „ 164 —165 °C		
6.	10% „ 165 —167 °C		
7.	10% „ 167 —168,5 °C	C	d_{20} = 0,863; opt. Drehung + 14,25°
8.	10% „ 168,5—174 °C	D	d_{20} = 0,865; opt. Drehung + 10,0°
9.	10% „ 174 —177 °C		
10.	10% „ 177 —178,5 °C		

Die Hauptfraktionen A, B und D wurden systematisch mehrfach sorgfältig auseinanderdestilliert, wozu 13 Destillationen nötig waren. Schließlich wurde wie folgt aufgefangen:

			d_{20}	n_D^{20}	
1.	156—158,5° C	etwa 28%	0,859	+29,25°	α-Pinen (+Camphen, Fenchen?)
2.	162—162,5° C	„ 4%	0,863	+18,0°	Nopinen
3.	162—170 ° C	„ 22,5%	0,864	+13,0°	
4.	169—173 ° C	„ 16,5%	0,864	+10,75°	Caren
5.	175—245 ° C	„ 9%	0,887	+ 2,0°	
Verluste und Rückstand		20%			
		100%			

Zu der Zwischenfraktion 3 ist zu bemerken, daß es zu zeitraubend war, sie noch weiter zu zerlegen. Schätzungsweise enthält sie noch etwa 5% α-Pinen, 9% Nopinen und 8,5% Caren. Auch die Verluste sind anteilig auf α-Pinen, Nopinen und Caren in Anrechnung zu bringen (6, 4 und 5%), als eigentlicher Rückstand sind also 5% in Rechnung zu stellen.

Für das ursprüngliche Öl ergibt sich daher folgende ungefähre Zusammensetzung:

α-Pinen 28 + 5 + 6% . .	etwa 39%
Nopinen 4 + 9 + 4% . .	„ 17%
Caren 16,5 + 8,5 + 5% . .	„ 30%
Über 175° siedend . . .	„ 9%
Rückstand	„ 5%
	100%

Es war nun noch nötig, die erhaltenen Produkte α-Pinen, Nopinen und Caren durch daraus hergestellte Derivate zu identifizieren.

α-Pinen: Durch Einleiten von trockner Salzsäure wurde daraus leicht Pinenchlorhydrat mit dem richtigen Schmelzpunkt von 120—123° erhalten. Mit Amylnitrit und Salzsäure wurde das Nitrosochlorid dargestellt; Schmelzpunkt richtig bei 104°. Es liegt also echtes α-Pinen vor.

Da Camphen bei 156—159° und Fenchen bei 154—156° siedet, war es nicht ausgeschlossen, daß auch diese Terpene der Pinenfraktion beigemengt waren. Es wurde daher auf diese Körper geprüft. 100 g der Fraktion wurden nach Bertram und Walbaum[1]) mit Eisessig und Schwefelsäure behandelt. Nach dem Rektifizieren mit Dampf wurden 42 g einer esterhaltigen Fraktion erhalten; Verseifungszahl 139,3 entsprechend 42,75% Ester. Nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali und Übertreiben mit Dampf, wurde nur Isoborneol, nicht aber Fenchylalkohol erhalten. Es sind also in der α-Pinenfraktion noch etwa 15% Camphen, Fenchen aber nicht oder nur in Spuren darin enthalten.

Nopinen oder β-Pinen: Dasselbe wurde identifiziert durch die Darstellung der Nopinsäure durch Oxydation des Materials mit Permanganat und Natronlauge. Schmp. 126—127°; das Gemisch mit Nopinsäure anderer Provenienz ergab keine Schmelzpunktsdepression. Es liegt also wahres Nopinen vor.

Caren: Zum Nachweis dieses Terpens wurde von Fraktion 4 eine Probe in Amylnitrit und Alkohol gelöst und Salpetersäure zugetropft. Das entstandene Nitrosat, das für Caren charakteristisch ist, hatte den richtigen Schmp. von 145°. Durch Einleiten von trockner Salzsäure wurde ferner Sylvestrendichlorhydrat vom richtigen Schmp. 73° hergestellt.

Was nun die Bewertung der erhaltenen Resultate anbelangt, so geht mit größter Schärfe daraus hervor, daß das Balsamöl der Kiefer (Pinus sylvestris) anders zusammengesetzt ist als die anderen Terpentinöle (amerikanisches, französisches, griechisches); es enthält weniger α-Pinen und statt dessen Caren. Caren wurde bereits von Semmler uud v. Schiller[2]) im Kiefernwurzelöl und in deutschem Balsamterpentinöl gefunden. Simonsen[3]) fand es im Öl von Pinus longifolia (Indien), ebenso

[1]) Dies. Journ. [2] **49**, 1 (1894).
[2]) Ber. **60**, 1591 (1927).
[3]) Journ. chem. Soc., London **117**, 570 (1920).

Dupont und Joffré in dem gleichen Öl[1]) und Simonsen und Rao im schwedischen Kienöl[2]).

Irgendeine Verwendung außer zu Anstrichzwecken, hat das Caren bisher nicht gefunden. Der Wert eines Terpentinöls ist aber nur nach dem Verwendungszweck zu beurteilen. Da 90% des Terpentinöls zu Anstrichzwecken verwendet werden, ist der Gehalt an Caren ganz nebensächlich. Synthetischer Campher kann aber nur aus α-Pinen, eventuell auch noch aus Nopinen, nicht aber aus Caren gewonnen werden. Wollte man das deutsche Terpentinöl hierzu verwenden, so müßte man durch Kolonnendestillation das α-Pinen zuvor abtrennen, was unschwer gelingen dürfte. Der Geruch des restlichen Öles wird hierdurch nicht verändert, und es kann als Anstrichterpentinöl gut verwendet werden.

[1]) Chimie et Industrie **27**, 238, 640 (1932); Sondernr. 3.
[2]) Journ. chem. Soc., London **127**, 2494 (1925).

Berlin.

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kioto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

XII. Mitteilung:

Die Nitrierung und Sulfurierung aromatischer Verbindungen

Von **Karl Lauer**

(Eingegangen am 14. Mai 1935)

J. Obermiller hat bei seinen Arbeiten über die orientierende Wirkung von Substituenten auf den Benzolkern seine Beobachtungen über den Eintritt der Nitrogruppe in substituierte Benzole dahin zusammengefaßt, daß die Nitrogruppe eine „Selbstdirektion" ausübt. Mit diesem Begriffe sollte erklärt werden, weshalb bei der Nitrierung nicht die nach den Substitutionsregeln zu erwartenden Verbindungen entstehen, sondern häufig fast ausschließlich deren Isomere[1]).

Obermiller erwähnt, daß diese Selbstdirektion an der Sulfogruppe scheinbar nicht zu beobachten ist.

Diese Auffassung steht nicht in Widerspruch mit unseren heutigen Anschauungen, wonach beide Reaktionspartner aktiv am Reaktionsverlauf beteiligt sind. Eine Erklärung für diese Erscheinung war aber mit der Einführung des Begriffes der Selbstorientierung natürlich nicht gegeben.

Für eine Erklärung der Substitutionserscheinungen bei aromatischen Verbindungen stehen uns heute zwei Theorien zur Verfügung. Die eine, welche im weiteren als die Theorie der ionoiden Substitution bezeichnet werden soll, wurde in ihrer ursprünglichen Form zuerst von D. Vorländer aufgestellt[2]),

[1]) Dies. Journ. [2] **89**, 70 (1914); Ztschr. angew. Chem. **27**, 37 (1914).
[2]) Ber. **52**, 263 (1919).

dann später von einer Reihe englischer Forscher von anderen theoretischen Überlegungen aus entwickelt[1]), und wird heute hauptsächlich vertreten von R. Robinson. Dieser hat seine Anschauungen zusammenfassend niedergelegt[2]) und seine Bezeichnungsweise wird weiterhin, besonders für die Begriffe anionoid und kationoid, verwendet werden. Bezüglich deren Festlegung und Begründung sei aus Gründen der Raumersparnis auf das Original verwiesen.

Die Theorie der ionoiden Substitution erklärt den Ablauf der aromatischen Substitution in allen Einzelheiten mit der Annahme, daß der Substituent infolge seiner besonderen ionoiden Eigenschaften, meist als kationoider Substituent, mit einer anionoiden Stellung des aromatischen Moleküls unter Substitution in Wechselwirkung tritt, wobei die Elektronen-Affinität eine Rolle spielt.

Die zweite Theorie für den aromatischen Substitutionsvorgang und seine Gesetzmäßigkeiten wurde von O. Schmidt entwickelt[3]), der als entscheidend für den Ort der Weitersubstitution aromatische B-Elektronen und deren Spinanordnung ansieht. Bereits früher habe ich diese Anschauung als unzutreffend abgelehnt, da sie für eine Erklärung der experimentell ermittelten Erscheinungen nicht genügt[4]).

Sollen die entwickelten theoretischen Vorstellungen befriedigen, dann müssen alle Erscheinungen der aromatischen Substitution ohne Ausnahme durch sie eine Erklärung finden. Versagt nun die Schmidtsche Auffassung bereits bei nur oberflächlicher Überprüfung, so kann auch die Theorie der ionoiden Substitution die Erscheinung der Selbstdirektion der Nitrogruppe nicht ohne weiteres erklären.

Die Nitrierung aromatischer Verbindungen kann auf zweierlei Wegen verlaufen, von denen der eine, aus Gedankengängen von J. Thiele und H. Wieland entwickelte, Addition mit anschließender Abspaltung von Wasser annimmt, der andere

---

[1]) E. Kermack u. R. Robinson, Journ. chem. Soc., London **121**, 433 (1922); A. Lapworth, ebenda **121**, 416 (1922).

[2]) Versuch einer Elektronentheorie organisch-chem. Reaktionen. Sammlung chem.-techn. Vorträge. Stuttgart 1932.

[3]) Ber. **67**, 1870 (1934).

[4]) Dies. Journ. [2] **142**, 243 (1935).

direkte Substitution behauptet[1]). Für unsere Überlegungen aber ist der genaue Verlauf vorläufig nicht von Bedeutung, hingegen die bei beiden Auffassungen notwendige Vorstellung, daß die Salpetersäure in Hydroxyl und Nitrogruppe zerfallen muß. Ob dieser Zerfall vor dem eigentlichen Substitutionsvorgang eintritt oder nach vorhergehender Anlagerung, ist hierbei nicht wesentlich.

Dieser Zerfall der Salpetersäure kann nun in verschiedener Weise erfolgen. Einmal kann unter dem Einfluß des organischen Moleküls Dissoziation der Salpetersäure in Hydroxylion und NO_2-Ion erfolgen. Daß dieser Zerfall einer Säure in Hydroxylion und Kation durchaus nicht so undenkbar ist, beweisen Versuche von W. A. Noyes und T. A. Wilson[2]), die in wäßrigen Lösungen der unterchlorigen Säure neben Wasserstoff- und OCl-Ionen auch Hydroxyl- und Cl'-Ionen nachwiesen. Diese Annahme muß nicht einmal in dieser Schärfe gemacht werden, da bereits die Vorstellung der Nitrierung nach R. Robinson genügt. In diesem Falle reagiert die kationoide Nitrogruppe mit einem anionoiden Kohlenstoffatom des aromatischen Moleküls und es erfolgt die Substitution nach den bekannten Substitutionsregeln. Schematisch dargestellt, wobei der Einfachkeit der Darstellung halber die anionoiden Atome mit einem Minus, die kationoiden mit einem Pluszeichen versehen werden, erfolgt die Nitrierung folgendermaßen:

$$(R^-)(H^+) + (NO_2^+)(OH^-) = R.NO_2 + H_2O\,.$$

Nun tritt aber bekanntlich die Nitrogruppe sehr häufig nicht an anionoiden Stellungen ins Molekül, sondern auch an kationoiden. In diesem Falle müßte das Schema lauten:

$$(R^+)(H^-) + (NO_2^-)(OH^+) = R.NO_2 + H_2O\,.$$

Hier muß die Nitrogruppe also als anionoider Substituent reagieren, während die Verhältnisse bei den Bestandteilen des Wassers nicht einfach zu erklären sind.

Bei Annahme der Robinsonschen Anschauungen bleibt aber kein anderer Ausweg zur Erklärung der „Selbstdirektion" der Nitrogruppe.

---

[1]) Zusammenfassung vgl. W. Hückel, Theoret. Grundlagen der organ. Chemie I. Bd. S. 341 ff. Leipzig 1931.

[2]) Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1630 (1922).

In Tab. 1, Spalte 1 sind die Ergebnisse der Nitrierung einfacher Benzolderivate zusammengestellt. Vollkommen den Substitutionsregeln gehorchend tritt die Nitrogruppe in die anionoid-substituierten Benzole ein, also in die ortho- und para-Stellungen der Halogenbenzole, des Anilins und des Phenols. Die erste Unstimmigkeit tritt auf bei der Nitrierung des Toluols, bei der etwa 3% meta-Nitroderivat einwandfrei nachgewiesen sind. Von da aus steigert sich diese Unregelmäßigkeit in der Reihe der kationoid substituierten Benzole immer mehr.

Tabelle I

Weitersubstitution der Benzol-monosubstitutionsprodukte. Angaben in Prozenten des Verhältnisses der entstehenden Reaktionsprodukte

Substitutent	nitriert			sulfuriert mit H_2SO_4			sulfuriert mit SO_3		
	o	p	m	o	p	m	o	p	m
NO_2	8	1	91	—	3	97	—	—	100
SO_3H	5	1	94	—	5	95*	—	—	100
CHO	15	—	85	—	—	100*	—	—	100
COOH	1	18	81	—	14	86*	—	—	100
CO	45	55	—	—	—	100*	—	—	—
CCl_3	1	24	75	—	—	—	—	—	100
$CHCl_2$	23	43	34	10	60	30	—	—	—
CH_2Cl	41	55	4	—	—	—	—	—	—
CH_3	56	41	3	15	80	5*	20	80	—
Br	38	62	—	4	96*	—	—	100	—
J	34	66	—	2	98*	—	—	100	—
Cl	30	70	—	—	100*	—	—	100	—
NH.Ac	40	60	—	—	100*	—	—	—	—
OH	55	45	—	15	85*	—	—	—	—

Die Angaben über die Nitrierung sind dem Schrifttum entnommen, wobei weitgehend auf vergleichbare Bedingungen Rücksicht genommen wurde. Ebenso wurden die mit Sternchen versehenen Angaben über Sulfurierungen dem Schrifttum entnommen.

Sind die bisher gemachten Annahmen zutreffend, dann muß die Ursache für die anionoide Reaktivität der Nitrogruppe bei der Weitersubstitution dieser Verbindungen in diesen selbst gesucht werden. Und in der Tat gibt es eine Reihe von altbekannten Erscheinungen, die dafür sprechen, daß diese, meist kationoid substituierten Benzole, besonders leicht mit anionoiden Reagentien in Reaktion treten, und zwar dann immer in

Stellungen, die als kationoid betrachtet werden und auch bei der abnormalen Nitrierung reagieren.

Hierher gehört vor allem die Einwirkung von Alkali auf Nitrobenzol, bei der A. Wohl o-Nitro-phenol erhielt[1]). Hier reagiert das anionoide Hydroxyl mit einem kationoiden Kohlenstoffatom. Weiter ist zu erwähnen die Bildung des 2,4-Dinitranilins bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf m-Dinitrobenzol, wobei wieder die anionoide Amidogruppe mit einem kationoiden Kohlenstoffatom in Bindung tritt[2]). Aus Nitrobenzol entsteht durch Einwirkung von Carbazolkali das p-Nitrophenyl-carbazol, wobei wieder dieselben Beobachtungen gemacht wurden[3]).

Außer diesen, noch nicht erschöpften Beispielen, gehört hierher die Oxydation aromatischer Verbindungen durch Schwefeltrioxyd, wobei immer Oxydation an kationoiden Kohlenstoffen erfolgt. Auch mit anderen Oxydationsmitteln wird diese anionoide Oxydation beobachtet. Es sei hier nur verwiesen auf die Oxydadion der Anthrachinondisulfosäuren mit Schwefeltrioxyd[4]), auf die in einer vorhergehenden Arbeit mitgeteilte Oxydation des o-Dinitrobenzols mittels Schwefeltrioxyd, die Oxydation des Anthrachinons zu Alizarin durch Ätzkali[5]), die Oxydation der Anthrachinone durch Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd[6]), sowie eine Reihe anderer Oxydationen.

Es ist also eine recht allgemein zu beobachtende Tatsache, daß hauptsächlich kationoid-substituierte, aromatische Moleküle nicht nur abnormale Nitrierung zeigen, sondern auch anionoide Substitution. Nun ist aber durch die Arbeiten A. F. Hollemans bekannt, daß diese Verbindungen sich auch durch eine verringerte Reaktivität dem Benzolmolekül als Vergleichsgrundlage gegenüber bemerkbar machen, zum Unterschied von den anionoid substituierten Benzolen, die gesteigerte Reaktivität zeigen. Holleman dachte bei der Aufstellung

[1]) Ber. 32, 3486 (1899).
[2]) J. Meisenheimer u. A. Witte, Ber. 36, 4164 (1903).
[3]) G. u. M. Montmollin, Helv. chim. Acta 6, 94 (1923).
[4]) Dies. Journ. [2] 135, 362 (1932).
[5]) DRP. 186526, Frdl. 8, 237.
[6]) J. Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone. Leipzig 1929. S. 322 ff.

seiner Reihe der Substituenten auf Grund ihrer reaktionsbeschleunigenden bzw. hemmenden Wirkung nur an die Weitersubstitution durch Sulfurierung, Nitrierung und Halogenierung[1]). Wir erkennen aus dem bisher Gesagten aber weiter, daß sich die hemmende Wirkung der kationoiden Substituenten neben einer deutlichen Aktivierung kationoider Stellung bemerkbar macht.

Nun wird auch verständlich, weshalb die abnormale Nitrierung hauptsächlich bei den kationoid-substituierten Benzolen zu beobachten ist. In diesen ist die normale Substitution gegenüber dem Benzol merklich abgeschwächt, dagegen die Neigung zu anionoider Substitution deutlich relativ gesteigert.

Wir sind also gezwungen, anzunehmen, daß die sogenannte selbstdirigierende Wirkung der Nitropruppe darauf beruht, daß die Nitrogruppe die Eignung besitzt, als kationoider und als anionoider Substituent auftreten zu können[2]). Welchen Verlauf die Nitrierung dann im besonderen nimmt, wird bestimmt durch die Reaktivität des aromatischen Moleküls. Hierbei wird allgemein festgestellt, daß mit steigender Hemmung der Weitersubstitution und damit einhergehender Erleichterung anionoider Substitution auch die abnormale Nitrierung auftritt.

Beweisend für die Richtigkeit dieser Überlegungen wäre, wenn allgemein reaktionsträge Verbindungen abnormale Nitrierung zeigen würden. Solche Verbindungen, die eindeutige Verhältnisse erwarten lassen, wurden bereits früher in den o-disubstituierten Benzolen mit gleichen Substituenten erkannt[3]). Tab. 2 gibt in der ersten Spalte die Ergebnisse der Nitrierung dieser Verbindungen wieder und zeigt die weitgehende Übereinstimmung mit der Vorhersage. Die abnormale Nitrierung nimmt in der Reihe der Substituenten vom Nitrobenzol her ab, was mit der reaktionsbeschleunigenden Wirkung parallel läuft. Darüber hinaus aber erkennt man in dieser Reihe die Richtigkeit der entwickelten Anschauungen noch deutlicher, da auch das o-Dibrombenzol noch deutliche abnormale Ni-

---

[1]) Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Leipzig 1910, S. 469 ff.

[2]) Ähnliche Überlegungen hat E. Hückel zur Erklärung der Abspaltung der Nitrogruppe angestellt. Zeitschr. Physik **72**, 310 (1931).

[3]) Dies. Journ. [2] **137**, 166 (1933).

trierung zeigt, während diese beim Monobrombenzol nicht zu beobachten ist. Durch die Anwesenheit zweier Substituenten in o-Stellung werden die dadurch erzeugten anionoiden, benachbarten Stellungen geschwächt[1]), die Neigung zu abnormaler Nitrierung jedoch gesteigert.

Tabelle 2

Zusammenstellung der Weitersubstitution o-disubstituierter Benzole mit gleichem Substituenten

Substituenten	nitriert		sulfuriert		oxydiert	
	3-	4-	3-	4-	3-	4-
NO_2	—	—	—	—	100	—
SO_3H	—	—	—	—	—	—
CHO	90	10	—	100	100	—
COOH	50	50	—	100	—	—
CH_3	50	50	—	100	—	—
Br	15	85	—	100*	—	—
J	—	100	—	100	—	—
Cl	—	100	—	100*	—	—
NH.Ac	—	100	—	100*	—	—
OH	20	80	—	100*	—	—

Die Angaben über die Nitrierung sind dem Schrifttum entnommen, wobei weitgehend auf vergleichbare Bedingungen Rücksicht genommen wurde. Ebenso wurden die mit Sternchen versehenen Angaben über Sulfurierungen dem Schrifttum entnommen.

R. Robinson bezeichnet die Substituenten bzw. Reagentien nicht nur als kationoid und anionoid, sondern auch als reduzierend und oxydierend. Auch die salpetrige Säure, für deren Wirksamkeit das NO_2 entscheidend ist, zeigt sowohl reduzierende als auch oxydierende Wirkung.

Die Sulfurierung aromatischer Verbindungen

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Nitrierung soll bei der Sulfurierung immer nur normale Substitution erfolgen. Ein Blick in die zweite Kolonne der Tab. 1 zeigt die damit nicht ganz übereinstimmenden Ergebnisse der Versuche. Auch hier wird hauptsächlich bei den kationoid substituierten Benzolen abnormale Sulfurierung, wenn auch in sehr geringem Ausmaße beobachtet. Ich habe ursprünglich angenommen,

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 132.

daß Spuren von Verunreinigungen, besonders von Quecksilber, Ursache dieser abnormalen Sulfurierung seien, und daß die Sulfogruppe immer den Substitutionsregeln gehorcht. Sehr sorgfältige Versuche ergaben jedoch, daß bei der Sulfurierung des Nitrobenzols und der Benzolsulfosäure, hauptsächlich aber bei der Sulfurierung des Toluols, immer eine gewisse Menge von abnormalen Substitutionsprodukten entsteht.

An und für sich ist diese Erscheinung nicht verwunderlich, da auch die Sulfogruppe als Ion der schwefligen Säure Anion ist, als Zerfallsprodukt der Schwefelsäure kationoides Sulfurierungs-Reagens. Dann war der Begriff der „Selbstdirektion" auch auf die Sulfogruppe auszudehnen.

Für die Annahme sprach außerdem noch der Umstand, daß der beim Eintritt der beiden Substituenten in ein aromatisches Molekül zu beobachtende Unterschied bei Austauschreaktionen der beiden Substituenten nicht zu bestehen scheint. Jedenfalls konnte es sich um keinen qualitativen, sondern nur um einen quantitativen Unterschied handeln.

Als Ergebnis der bis dahin unternommenen Versuche wurde also festgestellt, daß sowohl die Nitrogruppe als auch die Sulfogruppe als kationoides und als anionoides Reagens zu reagieren vermag. Die Sulfogruppe zeigte hierbei bedeutend geringere Neigung zu anionoider Substitution, was auch in Übereinstimmung zu bringen ist mit der Tatsache, daß die schweflige Säure deutlich reduzierend wirkt, dagegen nur schwach oxydierend.

Für beide Substituenten muß als entscheidend angesehen werden, daß man sie einmal als kationoiden Bestandteil aus den Säuren erhält, durch Zerlegung derselben in Hydroxyl und Substituent. Dann treten aber beide Substituenten auch als Anionen der salpetrigen Säure bzw. schwefligen Säure auf.

Die angestellten Überlegungen sind anwendbar auf die beiden Substituenten in ihrer Form, in der sie sich in aromatischer Bindung befinden, also für die Gruppen NO_2 und SO_3H. Dann war aber anzunehmen, daß die Sulfurierung mittels Schwefeltrioxyd anders verlaufen muß als die mittels Schwefelsäure. Das Schwefeltrioxyd ist ein Dipol-Molekül, das am Schwefel kationoid wirksam sein muß. Anionoide Reaktion müßte am Sauerstoff erfolgen unter Bildung von Oxydations-

produkten. Der letztere Reaktionsverlauf ist nun allgemein bekannt. Es galt aber den Nachweis zu führen, daß die Sulfurierung mittels Schwefeltrioxyd immer und ausschließlich an anonoiden Kohlenstoffatomen des aromatischen Reaktionspartners erfolgt.

Alle Versuche, die mit rauchender Schwefelsäure ausgeführt wurden, ergaben jedoch die gleichen Reaktionsprodukte, wie die Sulfurierung mit Schwefelsäure. Verschieben sich auch die Verhältnisse der Reaktionsprodukte, so tritt dennoch abnormale Sulfurierung in so deutlichem Umfange auf, daß sie nicht übersehen werden kann.

Die reaktionskinetische Untersuchung der Sulfurierung des Anthrachinons, über die in der vorhergehenden X. Mitteilung[1]) berichtet wurde, brachte schließlich die Erklärung für den Mißerfolg unserer Versuche. Aus den Versuchsergebnissen erkennt man eindeutig das Nebeneinanderlaufen zweier verschiedener Sulfurierungen, nämlich der mittels Schwefelsäure und der mittels Schwefeltrioxyd. Nur die Sulfurierung mittels gasförmigem Schwefeltrioxyd konnte demnach zum Ziele führen

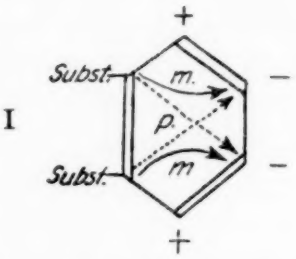
Die erwarteten Ergebnisse wurden vollauf erreicht. Nitrobenzol, Benzolsulfosäure und Benzoesäure geben bei der Sulfurierung mit Schwefeltrioxyd ausschließlich die m-Sulfosäuren. Größere Schwierigkeiten traten bei den Versuchen zur Sulfurierung des Toluols auf. Über diese wird in der folgenden Arbeit berichtet. Hier sei nur vorweggenommen, daß auch das Toluol sich bei der Sulfurierung mittels Schwefeltrioxyd bei vollkommener Abwesenheit von Wasser durchaus normal verhält und ausschließlich die o- und p-Sulfosäure gibt.

In Tab. 1, Spalte 3 sind die Ergebnisse unserer Versuche zusammengestellt. Man erkennt einwandfrei die Richtigkeit der entwickelten Gedankengänge. Bei den Versuchen war natürlich das Hauptaugenmerk dem Nachweis der abnormalen Reaktionsprodukte zugewendet, ohne daß dieser gelang.

Auch die Sulfurierung der o-disubstituierten Benzole mit gleichen Substituenten zeigte die Richtigkeit unserer Vorstellungen (Tab. 2, Spalte 2). Für diese Verbindungen ist die Formel I anzunehmen, die für negativ und positiv substituierte

[1]) Dies. Journ. [2] **142**, 258 (1935).

Körper gleichmäßig gilt. Ihre Entwicklung erfolgt aber das eine Mal aus der meta-Wirkung der Substituenten, das andere Mal aus der para-Wirkung. Man erkennt als maßgebend für



die Weitersubstitution die Aktivierung der anionoiden Stellungen. Eine schöne Bestätigung zeigt das Phenol bzw. Brenzcatechin, das deutliche o-Wirkung erkennen läßt, die bei der Nitrierung des Brenzcatechins deutlich wird.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Versuche zur Weitersubstitution aromatischer Verbindungen zwingen zu dem Schluß, daß die Substitution aromatischer Verbindungen durch Vorgänge erfolgt, die im wesentlichen durch die Theorie der ionoiden Substitution wiedergegeben werden.

Ob die Vorstellungen dieser Theorie über die Vorgänge innerhalb der Moleküle bzw. an den einzelnen Kohlenstoffatomen richtig sind oder nicht, ist hierbei nicht wesentlich, sondern die Tatsache, daß der Ablauf der Substitutionsreaktionen mit ihrer Hilfe sich zwanglos erklären läßt.

Aus dem Gesagten ist für den Verlauf der Substitution in aromatischen Molekülen maßgebend:

1. Der besondere, polare Charakter der einzelnen Stellungen im Molekül, der als feststehend zu gelten hat. Der „Aktivitätskoeffizient“ dieser Stellungen ist wechselnd mit der Temperatur, dem Reaktionspartner und dem Lösungs- oder Verteilungsmittel.

2. Die Neigung des Substituenten bzw. des zu seiner Bildung notwendigen Reagens', kationoid, anionoid oder in beiden Formen wirksam sein zu können.

Für die Sulfogruppe gilt ebenso wie für die Nitrogruppe der Begriff der „Selbstdirektion“; doch nur, wenn beide Sub-

stituenten sich aus den entsprechenden Säuren bilden können. Sulfuriert man mit Schwefeltrioxyd, so erfolgt ausschließlich kationoide Substitution.

Die Nitrierung läßt sich in ähnlicher Weise nicht ausführen, da bei Verwendung von Stickoxyden neben der Substitution auch Oxydation auftreten muß, so daß die Verhältnisse undurchsichtig werden.

Auf Grund dieser Kenntnisse über den grundsätzlichen Verlauf dieser Reaktionen dürfte es jetzt möglich sein, die aromatische Substitution reaktionskinetisch zu erfassen, wobei auch die Frage nach den quantitativen Beziehungen zwischen Reaktionsverlauf und Charakter des Lösungsmittels, sowie die Frage nach den Ursachen des quantitativ verschiedenen Verlaufs der Substitution bei mehreren Reagentien und einem aromatischen Partner möglicherweise beantwortet werden kann. Wir haben diese Versuche in Angriff genommen.

Versuchsteil

Sulfurierung des Nitrobenzols, der Benzolsulfosäure und der Benzoesäure mittels Schwefeltrioxyd

Gasförmiges Schwefeltrioxyd, entwickelt aus krystallisiertem Schwefeltrioxyd, wurde in einer Menge von 80% d. Th. unter Ausschluß feuchter Luft in die auf 140° erhitzte aromatische Substanz unter Rühren eingeleitet. In allen Fällen wurde Dunkelfärbung beobachtet. Die Aufarbeitung erfolgte in der Weise, daß mit wenig Wasser verdünnt wurde.

m-Nitrobenzolsulfosäure: Die mit Wasser verdünnte Reaktionsmasse wurde durch Wasserdampfdestillation vom nicht angegriffenen Nitrobenzol befreit. Der Rückstand war vollständig in wenig Wasser löslich. Es wurde zur Trockne verdampft und die zerfließliche Sulfosäure durch Übergießen mit Thionylchlorid direkt in das Säurechlorid übergeführt.

Schmelzpunkt des rohen Chlorids 63—64°, nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform 64°.

Schmelzpunkt des rohen Säureamids: 163—164°.

Es liegt reine m-Sulfosäure vor.

m-Benzoldisulfosäure. Bei diesen Versuchen wurden 105% d. Th. Schwefeltrioxyd verwendet, so daß alle Benzolsulfosäure in Disulfosäure übergeführt wird. Die Reaktions-

masse wurde direkt mit Thionylchlorid versetzt und nach dem Verkochen desselben der Schmelzpunkt bestimmt.

Schmelzpunkt des Rohchlorids: 64°, nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform 64°.

Schmelzpunkt des rohen Amids: 228—229°.

Es liegt reine m-Disulfosäure vor.

m-Sulfo-benzoesäure[1]). Die Sulfurierungsmasse wurde nach den Angaben des Schrifttums[2]) aufgearbeitet. Neben unsulfurierter Benzoesäure wurde nur m-Sulfobenzoesäure (Schmelzpunkt der rohen Säure 141°) erhalten. o- und p-Sulfobenzoesäure konnten nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden.

O. Dimroth[2]) hat etwa 14—16% p-Sulfobenzoesäure bei der Sulfurierung mit Schwefelsäure gefunden.

Wir haben weder beim Schütteln mit Chloroform Salicylsäure noch beim Extrahieren der Lösung nach dem Kuppeln mit Benzoldiazoniumchlorid mit Äther aus dem Gemisch der Oxybenzoesäuren etwas isolieren können.

Alle übrigen Sulfurierungsversuche wurden nach den Angaben des Schrifttums ausgeführt und die dort gemachten Angaben bestätigt. Wesentlich für die Versuche mit Schwefeltrioxyd ist der Ausschluß von Feuchtigkeit.

---

[1]) Bearbeitet von Ryohei Oda und Haruo Shingu.

[2]) Ber. 40, 2411 (1907).

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kioto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

XIII. Mitteilung:

Über die Sulfurierung des Toluols und die dirigierende Wirkung der Methylgruppe

Von **Karl Lauer** und **Ryohei Oda**

(Eingegangen am 14. Mai 1935)

Die Methylgruppe gilt allgemein als ein Substituent, der einen weiteren, in das aromatische Molekül eintretenden Substituenten nach der ortho- oder para-Stellung lenkt. Daß dabei immer deutliche Weitersubstitution nach der meta-Stellung erfolgt, wurde damit erklärt, daß die Wirkung der Methylgruppe sehr schwach sei und daher nur eine geringe dirigierende Wirkung zu beobachten ist.

Hierbei wurde allerdings übersehen, daß dieser Erklärungsversuch nur bei sehr verschwommenen Vorstellungen von den Ursachen der Direktionswirkung überhaupt zulässig ist. Entweder ein Substituent dirigiert oder er dirigiert nicht. Ergeben sich Ausnahmen von der Regel, dann müssen diese erklärbar oder verständlich sein.

Schon immer haben die eigenartigen Erscheinungen bei der Weitersubstitution des Toluols Grund zu eingehender Untersuchung gegeben. So hat vor allem A. F. Holleman den strengen Nachweis geführt, daß bei der Sulfurierung neben o- und p-Sulfosäure auch die m-Sulfosäure sich bildet. Da Umwandlung der o- bzw. p-Sulfosäure in die m-Sulfosäure nicht erfolgt, kann diese nur direktes Sulfurierungsprodukt sein[1]). Die Menge der m-Säure wurde im Maximum zu etwa 8% der Sulfosäuren bestimmt.

[1]) A. F. Holleman u. P. Caland, Ber. 44, 2504 (1911).

Überlegungen, die zum Teil in der vorgehenden XII. Mitteilung zu finden sind, veranlaßten uns, die Sulfurierung des Toluols mittels gasförmigem Schwefeltrioxyd eingehend zu studieren. Wir erwarteten dabei, keine m-Sulfosäure zu finden und legten daher das Hauptgewicht unserer Untersuchungen auf den Nachweis dieser Säure. Hierbei kamen uns die schönen Untersuchungen Hollemans sehr zu statten. Zu unserer größten Überraschung fanden wir aber sofort das m-Sulfamid vom Schmp. 108° in Mengen, die nur knapp unter den von Holleman festgestellten 8% lagen.

Bei der Sulfurierung mittels Schwefeltrioxyd erhält man etwa 20—25% des umgesetzten Toluols als p-Sulfon. Diese Reaktion verläuft nach dem allgemeinen Schema:

$$2C_6H_5.CH_3 + SO_3 = [C_6H_4.CH_3]_2.SO_2 + H_2O$$

Es entsteht demnach Wasser, das sich mit Schwefeltrioxyd zu Schwefelsäure umsetzen kann und das Ergebnis der Sulfurierung verfälscht. Bedenkt man die leichte Sulfurierbarkeit des Toluols, dann ist das Auftreten der m-Sulfosäure ohne weiteres verständlich.

Wir haben nun versucht, durch Zusatz wasserbindender Stoffe zur Sulfurierung eine einwandfreie Sulfurierung ausschließlich durch Schwefeltrioxyd zu erreichen. Dies gelang sowohl bei der Verwendung von Phosphorpentoxyd wie mit Essigsäureanhydrid. Vermischt man das Toluol vor dem Einleiten des Schwefeltrioxyds mit einem dieser beiden Stoffe, und schließt man das Eindringen von feuchter Luft vor und während der Reaktion aus, dann erhält man als einzige Sulfurierungsprodukte die ortho- und para-Sulfosäure.

Um jede Möglichkeit, die m-Sulfosäure zu übersehen, auszuschließen, haben wir nicht nur nach den Angaben Hollemans gearbeitet, sondern daneben nach dem im Versuchsteil beschriebenen Verfahren. Hierbei wird das rohe Sulfurierungsprodukt direkt mittels Thionylchlorid in das Gemisch der Säurechloride übergeführt, so daß ein Verlust nicht möglich ist.

Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes wurde bestimmt, indem nach Abtrennung des Sulfons die Schmelzpunktanalyse der Säurechloride ausgeführt wurde, diese dann in die Säureamide übergeführt wurden und in diesen nach der von

Holleman beschriebenen Methode nach dem m-Sulfamid gesucht wurde.

Tab. 1 gibt die Ergebnisse unserer Versuche wieder, Tab. 2 gibt die erhaltenen Produkte im Verhältnis zur Gesamtausbeute, bzw. die der Sulfosäuren im Verhältnis zur Menge der Gesamtsulfosäuren wieder.

Tabelle 1

Ausbeute in % d. Th.

Nr.	Sulfon	Sulfosäuren			Anmerkung
		o	p	m	
1	21,6	8,1	54,2	6,1	—
2	20,4	9,5	53,9	6,7	—
3	24,3	7,9	55,8	7,3	—
4	23,6	14,1	56,9	—	Mit P_2O_5
5	44,3	9,1	36,9	—	Mit Essigsäureanhydrid

Tabelle 2

Nr.	Sulfon	Sulfosäuren			Sulfosäuren		
		o	p	m	o	p	m
1	24,0	9,0	60,2	6,8	11,7	79,4	8,9
2	22,6	10,5	59,5	7,4	13,6	77,0	9,4
3	25,5	8,3	58,7	8,5	11,2	78,8	10,0
4	25,2	15,1	59,7	—	20,1	79,9	—
5	49,0	10,1	40,9	—	19,8	80,2	—

Versuchsteil

Sulfurierung ohne Zusatz. In einem Kolben mit Rührer wurden 70 g Toluol vorgelegt und in dieses 50 g Schwefeltrioxyd eingeleitet, das aus krystallisiertem Schwefeltrioxyd entwickelt wurde. Das Schwefeltrioxyd wird durch Glaswolle von eventuell anhaftenden Spuren Schwefelsäure befreit, bevor es in das Reaktionsgefäß eintritt. Die Temperatur steigt während des Einleitens auf 45—55°, und der Kolbeninhalt färbt sich dunkel. Nach beendetem Einleiten wurde noch 15 Minuten weitergerührt und dann nach folgenden beiden Methoden aufgearbeitet.

Methode 1: Genau nach den Angaben A. F. Hollemans[1]).

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 139.

Methode 2: Zum Reaktionsprodukt wird die berechnete Menge Thionylchlorid zugegeben und $^1/_4$ Stunde im schwachen Sieden erhalten. Dann wird überschüssiges Thionylchlorid weggekocht und in gekühltes, alkoholisches Ammoniak eingerührt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird überschüssiges Toluol und der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit der berechneten Menge Wasser nach den Angaben Hollemans behandelt, wobei das m-Sulfamid in den ersten, wäßrigen Auszügen enthalten ist. Wir haben den Rückstand vollkommen mit Wasser ausgezogen, aus dem unlöslichen Rückstand das Sulfon isoliert und bestimmt. In allen Fällen entstand nur das p-Sulfon.

Sulfurierung in Gegenwart von Phosphorpentoxyd oder Essigsäureanhydrid. Die Versuche wurden in der vorher beschriebenen Weise ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß bei Versuch 4 10 g Phosphorpentoxyd, bei Versuch 5 7 g Essigsäureanhydrid vor Beginn des Einleitens zugegeben wurden. Man muß für gutes Rühren sorgen, damit das Phosphorpentoxyd suspendiert bleibt, da es sich leicht absetzt.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt. Bestimmt wurde: die Mengen Sulfon, die Mengen Sulfochlorid, deren Schmelzpunkt, sowie die Menge Sulfamide und deren Zusammensetzung. Die Gesamtausbeute aller Versuche betrug etwa 90% d. Th.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

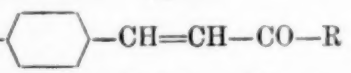
Isomerie bei halochromen Verbindungen

(3. Mitteilung[1])

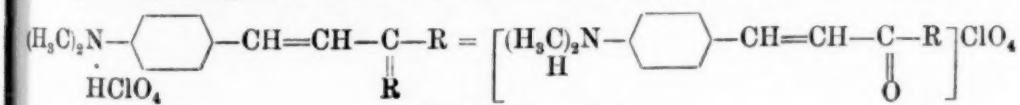
Von **P. Pfeiffer, K. Schwenzer** und **K. Kumetat**

(Eingegangen am 27. Mai 1935)

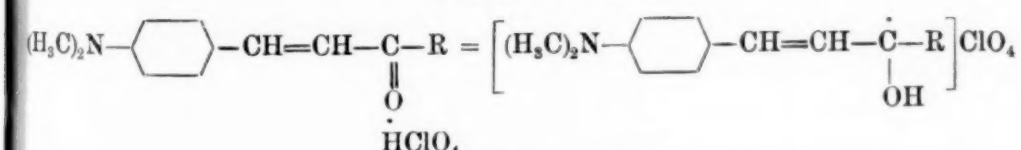
Die Lehre von der Lokalisation der Restaffinitäten in organischen Molekülen konnte in letzter Zeit dadurch ganz erheblich gestützt werden[1]), daß es gelang, die Perchlorate aromatischer ungesättigter Aminoketone in den von der Theorie vorausgesehenen isomeren Formen zu fassen. So geben die ungesättigten Aminoketone des Typus:



jedesmal ein farbloses und ein farbiges Monoperchlorat, welch letzteres je nach dem vorliegenden Fall violett, blau oder grün gefärbt sein kann. Nach unseren heutigen Anschauungen über Halochromieerscheinungen müssen wir die farblosen Perchlorate als Ammoniumsalze (Anlagerung der Säure an den Aminstickstoff), die farbigen Perchlorate als Carbeniumsalze (Anlagerung der Säure an den Carbonylsauerstoff) auffassen:



farblose Salze



farbige Salze

[1]) 1. u. 2. Mitteilung: P. Pfeiffer u. H. Kleu, Ber. **66**, 1058, 1704 (1933).

Uns interessierte nun die Frage, ob sich isomere Salze auch dann fassen lassen, wenn man statt der Überchlorsäure andersartige Säuren nimmt; auch suchten wir festzustellen, ob zum Zustandekommen der Isomerieerscheinungen unbedingt das Carbonyl mit einer Äthylenlücke verbunden sein muß.

Da sich nach den Untersuchungen von Wilke-Dörfurt und Balz[1]) der Überchlorsäure weitgehend die Borfluorwasserstoffsäure an die Seite stellt, diese aber wiederum nahe verwandt der Kieselfluorwasserstoffsäure ist, so lag es bei der Prüfung der ersten Frage nahe, als Säurekomponenten BF_4H und SiF_6H_2 zu wählen. In der Tat lassen sich mit diesen Säuren leicht isomere Salze darstellen.

Besonders gut charakterisiert sind die isomeren Salze der Borfluorwasserstoffsäure mit p-Dimethylamino-benzalaceton. Das farbige, schön blau gefärbte Salz wurde durch Krystallisation einer Lösung des Ketons in schwach erwärmter 33-prozent. wäßriger Borfluorwasserstoffsäure erhalten.

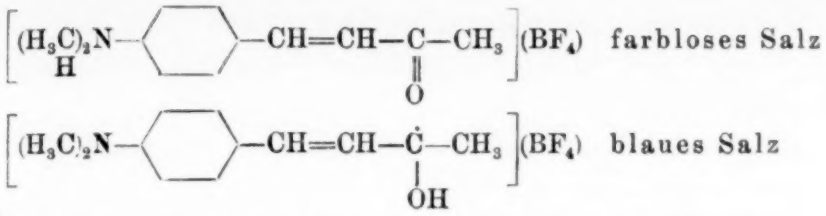
Es löst sich in der Wärme in Alkohol und Eisessig mit rotvioletter Farbe. In diesen Lösungen ist offenbar ein Gleichgewicht zwischen der farbigen und der farblosen Form vorhanden; beim Erkalten krystallisiert wieder die blaue Form aus. Durch Wasser wird das blaue Salz langsam zu dem reinen Ausgangsketon hydrolysiert.

Durch Fällen der Lösung des blauen Salzes in 85-proz. wäßriger Ameisensäure, die nur schwach gefärbt ist, mit Äther, entsteht zunächst etwas blaues Salz; dann erhält man eine krystallinische grau-weiße Fällung, in der nicht ganz reines farbloses Fluoroborat vorliegt. In kleinen Mengen kann dieses Salz schneeweiß erhalten werden. Doch färbt sich eine solche Probe allmählich etwas blaustichig. Im Gegensatz zum blauen Salz ist das farblose sehr feuchtigkeitsempfindlich; schon durch geringe Mengen Wasser wird es augenblicklich in das Ausgangsketon zurückverwandelt.

Diesen isomeren Fluoroboraten kommen in Analogie zu den entsprechenden Perchloraten, von denen das eine ebenfalls blau, das andere farblos ist, die Konstitutionsformeln:

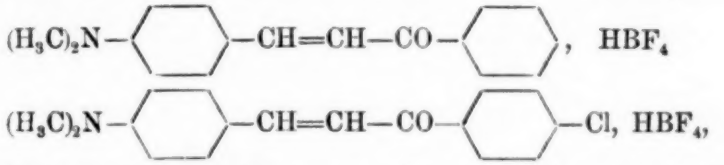
---

[1]) E. Wilke-Dörfurt u. G. Balz. Ber. **60**, 115 (1927).



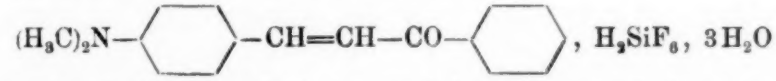
zu.

Bei den Fluoroboraten des p-Dimethylaminobenzal-acetophenons und des p-Dimethylaminobenzal-p-chloracetophenons:



die ebenfalls in isomeren Formen auftreten, ist die eine wiederum farblos, die andere rosa-violett bzw. blau-violett gefärbt.

Ganz analog liegen die Isomerieverhältnisse auch bei den Fluorosilikaten. Von dem Salz



konnte eine farblose und eine rosaviolette Form erhalten werden.

Die Bildung isomerer Salze bei ungesättigten Aminoketonen hängt also nicht von der speziellen Natur der angewandten Säure ab. Im Prinzip existieren wohl mit jeder Säure isomere Salze, nur wird es oft nicht leicht sein, sie in reiner Form zu isolieren. Auch in den bisher von uns beschriebenen Fällen ist die farbige Form nicht immer ganz frei von der farblosen; doch ist das ohne prinzipielle Bedeutung.

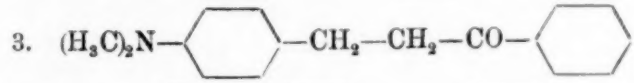
Von gesättigten aromatischen Aminoketonen wurden die folgenden näher untersucht:

1.

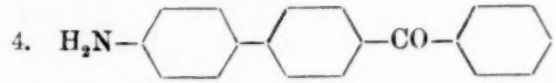
Schmp. 91°

2.

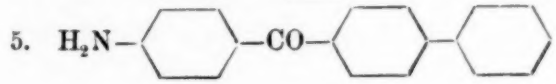
Schmp. 132°

3. 

Schmp. 49,5—50,5°

4. 

Schmp. 157°

5. 

Schmp. 204°

Von diesen waren 3. und 4. bisher unbekannt; über ihre Darstellung, die nach den üblichen Verfahren erfolgte, vgl. den experimentellen Teil.

Alle 5 Ketone geben leicht farblose Monoperchlorate; in ihnen liegen ganz sicher Ammoniumsalze vor. Die isomeren Carbeniumperchlorate (Bindung der Säure an den Carbonylsauerstoff) müßten als halochrome Verbindungen gelb bis orange[1]) gefärbt sein. Alle Versuche, auch diese zu isolieren, waren aber vergeblich. Immerhin existieren die gelben Perchlorate des Dimethylaminobenzophenons und des Dimethylamino-methoxy-benzophenons wenigstens in Lösung. Die Lösungen der farblosen Perchlorate der genannten Ketone in Eisessig und Alkohol sind nämlich intensiv gelb gefärbt, enthalten also die farblosen und gelben Formen der Salze im Gleichgewicht miteinander. Aus diesen gelben Lösungen kommen aber stets nur die farblosen Formen der Perchlorate zur Abscheidung. Da die Lösungen der Perchlorate der Ketone 3, 4 und 5 fast farblos sind, so liegen hier keine Anzeichen von Isomerie vor.

Versuchsteil

A. Fluoroborate (K. Schwenzer)

Die angewandte Borfluorwasserstoffsäure wurde nach F. Fischer und K. Thiele[2]) dargestellt, indem etwas mehr als die berechnete Menge Borsäure in 40-prozent. wäßrige Flußsäure in kleinen Portionen unter Eiskühlung eingetragen und dann die Lösung filtriert wurde. Gehalt der Lösung an HBF_4 etwa 33%.[3])

Die auskrystallisierten Fluoroborate wurden nicht abfiltriert, weil sie allzu feuchtigkeitsempfindlich sind, vielmehr durch Zentrifugieren von der Mutterlauge abgetrennt. Auch das Auswaschen mit Äther wurde so vorgenommen, daß das Salz in Äther suspendiert und dann zentrifugiert wurde.

---

[1]) Tiefe Farben kommen erst dann zustande, wenn zwischen dem Carbonyl und dem Aminophenylrest mindestens eine Äthylenlücke eingeschaltet ist.

[2]) Ztschr. anorg. Chem. 67, 304 (1910).

[3]) Bezogen auf die bei der vollen Hydrolyse entstehende Fluorwasserstoffsäure.

1. p-Dimethylaminobenzal-aceton-fluoroborat,

$(CH_3)_2N.C_6H_4.CH{=}CH.CO.CH_3$, HBF_4

Darstellung des Ketons nach Sachs und Lewin[1]). Schmelzpunkt 135,5°.

Farbloses Salz. Man löst 0,7 g blaues Salz in 12 ccm 85-prozent. Ameisensäure und gibt zu der nur schwach gefärbten Lösung einige Tropfen der 33-prozent. wäßrigen Borfluorwasserstoffsäure und dann nach und nach 120 ccm absoluten Äther. Zunächst fällt etwas blaues Salz aus, von dem man abgießt; dann erscheint ein grau-weißer Niederschlag, der einen Stich ins Bläuliche besitzt. In kleinen Mengen (unter 0,1 g) kann man das Salz schneeweiß erhalten; nach einigen Stunden hat aber auch eine solche Probe einen bläulichen Ton angenommen. Das grau-weiße Salz bildet spießige Kryställchen und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 150°. 0,05 g des Salzes werden durch einen Tropfen Wasser augenblicklich hydrolysiert. Das Hydrolysenprodukt ist nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit dem Ausgangsketon.

Zur indirekten Bestimmung des Gehaltes der Fluoroborate an Borfluorwasserstoffsäure werden die Salze mit verdünntem Ammoniak zersetzt (etwa 15 ccm wäßriges Ammoniak auf 0,4 g Substanz); dann wird das abgeschiedene Keton in einem Sintertiegel getrocknet und zur Wägung gebracht.

0,4208 g Subst. enthielten 0,1368 g HBF_4.

$C_{12}H_{15}ON$, HBF_4 Ber. HBF_4 31,72 Gef. HBF_4 32,50

Blaues Salz. Man löst 1 g Keton unter vorsichtigem Erwärmen in 3,5 ccm 33-prozent. wäßriger Borfluorwasserstoffsäure und reibt die weinrote Lösung mit einem Glasstab. In kurzer Zeit erstarrt dann das Ganze zu einem tiefblauen Krystallbrei, der zentrifugiert und einige Male mit absolutem Äther gewaschen wird. Trocknen im Vakuum über Natronkalk und aktiver Kohle. Ausbeute 1,1 g. Löslich in der Wärme in Eisessig und Alkohol mit rot-violetter Farbe; beim Erkalten krystallisiert wieder das blaue Salz aus. Sehr beständig gegen Wasser. 0,05 g blaues Salz bedürfen zur Hydrolyse, die langsam erfolgt, 12 Tropfen Wasser; hierbei bildet sich unverändertes

[1]) Ber. 35, 3569 (1902).

Ausgangsketon zurück. Schmelzpunkt des blauen Salzes 152° u. Zers. Das trockne Salz ist an der Luft stundenlang haltbar.

0,4914 g Subst. enthielten 0,1596 g HBF_4.

$C_{12}H_{15}ON, HBF_4$ Ber. HBF_4 31,72 Gef. HBF_4 32,48

2. p-Dimethylaminobenzal-acetophenon-fluoroborat,

$(CH_3)_2N.C_6H_4.CH{=}CH.CO.C_6H_5, HBF_4$

Darstellung des Ketons nach Sachs und Lewin[1]). Schmelzpunkt 114°.

Farbloses Salz. Man löst 1,5 g Keton in 3 ccm 96-proz. Alkohol und gibt zu der orange-roten Lösung langsam 15 ccm 33-prozent. wäßriger Borfluorwasserstoffsäure. Die Farbe schlägt sofort nach violett um, und es scheiden sich bald schöne Blättchen des farblosen Salzes aus, wobei die Mutterlauge fast farblos wird. Trocknen des Salzes nach dem Waschen mit absolutem Äther im Vakuum über Natronkalk. Ausbeute fast quantitativ. Das Salz löst sich in Eisessig in der Wärme mit violetter Farbe; beim Erkalten krystallisiert wieder das farblose Salz aus. Schmelzpunkt des Salzes etwa 172° u. Zers. Auf Zusatz von wenigen Tropfen Wasser erfolgt sofort Hydrolyse des Salzes. Das Hydrolysenprodukt ist nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt reines Ausgangsketon.

0,2004, 0,1245 g Subst.: 0,0961, 0,0610 g H_2O. — 0,1989 g Subst.: 7,3 ccm N (21°, 760 mm). — 0,4619 g Subst. enthielten 0,1187 g HBF_4.

$C_{17}H_{17}ON, HBF_4$	Ber. H 5,35	N 4,14	HBF_4 25,92
	Gef. „ 5,37, 5,48	„ 4,26	„ 25,70

Rosa-violettes Salz. Man löst 0,5 g farbloses Salz in etwa 10 g technischer geschmolzener Chloressigsäure und läßt die rot-violette Lösung unter Umschütteln rasch in Eiswasser erstarren. Dann zieht man die erstarrte rötliche Masse mit etwa 15 ccm absolutem Äther aus und wäscht den Rückstand solange unter Zuhilfenahme einer Zentrifuge mit Äther, bis der abgegossene Äther keine Chloressigsäure mehr enthält. Trocknen des Salzes auf vorgetrocknetem Ton über Natronkalk. Ausbeute 0,4 g. Feine, rosa-violette Kryställchen, die meist wechselnde Mengen des farblosen Salzes enthalten und daher in der Farbtiefe zwischen hell- und dunkel-rosaviolett

[1]) Ber. 35, 3576 (1902).

schwanken. Durch Wasser wird sofort das Ausgangsketon zurückgebildet.

0,3254 g Subst. enthielten 0,0864 g HBF_4.

$C_{17}H_{17}ON, HBF_4$ Ber. HBF_4 25,92 Gef. HBF_4 26,55

3. p-Dimethylaminobenzal-p-chloracetophenon-fluoroborat,

$(H_3C)_2N.C_6H_4.CH{=}CH.CO.C_6H_4Cl, HBF_4$

Darstellung des Ketons nach Pfeiffer und Kleu[1]). Schmp. 140—140,5°.

Farbloses Salz. Man gibt zu der in der Wärme hergestellten roten Lösung von 1,4 g Keton in 20 ccm absolutem Alkohol 20 ccm 33-prozent. wäßrige Borfluorwasserstoffsäure. Die Farbe schlägt sofort nach violett um; das Fluoroborat krystallisiert bald in hellgrauen Blättchen aus, während die Mutterlauge völlig farblos wird. Krystallisiert man das Salz aus nicht zu wenig heißem Eisessig um, so erhält man bei langsamem Erkalten der tiefroten Lösung schöne weiße Blättchen. Man wäscht mehrfach mit absolutem Äther und trocknet 1 Stunde lang im Vakuum bei etwa 80°. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 177—178°; es ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich und wird durch wenig Wasser sofort hydrolysiert. Das Hydrolysenprodukt ist nach Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt reines Ausgangsketon.

0,4360 g Subst. enthielten 0,1058 g HBF_4.

$C_{17}H_{16}ONCl, HBF_4$ Ber. HBF_4 23,52 Gef. HBF_4 24,26

Blau-violettes Salz. Man gibt zur Lösung von 1,5 g Keton in 7,5 ccm Eisessig 7 ccm 33-prozent. wäßrige Borfluorwasserstoffsäure, wäscht das auskrystallisierte graue Fluoroborat mehrmals mit absolutem Äther und löst es in der Wärme in 4,5 ccm Eisessig, dem man mehrere Tropfen der Borfluorwasserstoffsäure zugefügt hat. Läßt man nun die Lösung durch Einstellen in Eiswasser und Umschütteln schnell erkalten, so scheidet sich die violette Form des Salzes in feinkrystalliner Form aus. Man trocknet das Salz zunächst auf vorgetrocknetem Ton, dann noch $1^1/_2$ Stunden lang im Vakuum bei etwa 80°. Es wird dabei etwas heller und zeigt zuletzt

[1]) Ber. 66, 1706 (1933).

einen blau-violetten Farbton. Ebenso wie das farblose wird auch das violette Salz durch Wasser spielend leicht hydrolysiert; auch hier bildet sich reines Ausgangsketon zurück. Der Schmelzpunkt (starke Zersetzung) des violetten Salzes liegt bei 179—180°.

0,5544, 0,6468 g Subst. enthielten 0,1340, 0,1542 g HBF_4.

$C_{17}H_{16}ONCl, HBF_4$ Ber. HBF_4 23,52 Gef. HBF_4 24,17, 23,87

B. Fluorosilicate (K. Schwenzer)

Die konz. wäßrige Kieselfluorwasserstoffsäure wurde nach Keßler[1]) so erhalten, daß 40-prozent. wäßrige Flußsäure mit SiF_4 gesättigt wurde. Über die Befreiung der Fluorosilicate von der Mutterlauge und ihr Auswaschen mit Äther vgl. die Angaben bei den Fluoroboraten; es wurde ganz analog verfahren.

1. p-Dimethylaminobenzal-acetophenon-fluorosilicat,

$(H_3C)_2N.C_6H_4.CH{=}CH.CO.C_6H_5, H_2SiF_6, 3H_2O$

Farbloses Salz. Man löst 0,4 g Keton in 1 ccm Eisessig und gibt zu der roten Lösung 1 ccm konz. wäßrige Kieselfluorwasserstoffsäure. Die Farbe schlägt sofort nach violett um. Nach einiger Zeit scheiden sich grobe, schneeweiße Nadeln ab, während das Filtrat schwach rosa wird. Die Kristalle werden mehrmals mit absolutem Äther gewaschen und auf vorgetrocknetem Ton im Vakuum über A-Kohle und Natronkalk einige Stunden lang getrocknet. Ausbeute 0,5 g. Das Salz ist sehr feuchtigkeitsempfindlich. Das Hydrolysenprodukt ist nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt unverändertes Ausgangsketon.

Zur Analyse wurde das Salz mit 50 ccm Wasser (auf etwa 0,1 g Substanz) zersetzt. Das Keton wurde abfiltriert und das Filtrat in der Hitze mit n/10-NaOH titriert[2]). Um den Umschlagspunkt besser erkennen zu können, wurde auf den Farbton einer gesättigten wäßrigen Ketonlösung titriert.

0,0736, 0,1312 g Subst. verbrauchten 10,0, 17,8 ccm n/10-NaOH.

Ber. H_2SiF_6 32,07 Gef. H_2SiF_6 32,61, 32,56

---

[1]) Compt. rend. 90, 1285 (1880).

[2]) Kolthoff-Menzel: Die Maßanalyse, 2. Aufl., S. 128.

Rosa-violettes Salz. Man fällt das Salz, unter Abkühlung mit Eis, aus konz. Eisessiglösung mit konz. wäßriger Kieselfluorwasserstoffsäure. Das Salz bildet schöne rosa-violette Kryställchen, welche im Exsiccator auf Ton über Natronkalk und A-Kohle kurze Zeit getrocknet werden. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit.

0,2512 g Subst. verbrauchten 33,6 ccm n/10-NaOH.

Ber. H_2SiF_6 32,07 Gef. H_2SiF_6 32,10

2. p-Dimethylaminobenzal-p-chloracetophenon-fluorosilicat,

$(H_3C)_2N.C_6H_4.CH{=}CH.CO.C_6H_4Cl, H_2SiF_6, 4H_2O$

Man löst 0,4 g Keton in 2 ccm Eisessig und gibt solange konz. wäßrige Kieselfluorwasserstoffsäure hinzu, bis die Lösung eine rot-violette Farbe angenommen hat. Es scheiden sich dann bald schöne weiße Krystalle ab, die kurze Zeit auf Ton über Natronkalk und A-Kohle getrocknet werden.

0,2900 g Subst. verbrauchten 34,8 ccm n/10-NaOH.

Ber. H_2SiF_6 28,71 Gef. H_2SiF_6 28,79

C. Perchlorate (K. Kumetat)

1. p-Dimethylaminobenzophenon-perchlorat,

$(H_3C)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_5, HClO_4$

Das angewandte Keton bildete gelbliche Blättchen vom Schmp. 91°[1]). Zur Darstellung des Perchlorats löst man das Keton in 70-prozent. wäßriger Überchlorsäure, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Wasser und krystallisiert das ausgeschiedene Salz aus Chloressigsäure um. Waschen mit Äther. Farblose Krystalle vom Schmp. 162°. Benetzt man das Perchlorat mit Wasser, so tritt sofort intensive Gelbfärbung auf, die langsam verschwindet; es wird das Keton vom Schmp. 90° zurückerhalten. Das Perchlorat löst sich mit stark gelber Farbe in Eisessig und in Alkohol. Aus diesen Lösungen scheidet sich jedesmal das farblose Perchlorat vom Schmelzpunkt 162° aus.

---

[1]) Dargestellt nach Meisenheimer, Ann. Chem. 423, 84 (1921).

Zur Analyse zersetzt man die Perchlorate mit einem Überschuß von Natronlauge und titriert mit Salzsäure zurück.

0,1564 g Subst. verbrauchten 10,95 ccm NaOH (n = 0,0442).

$C_{15}H_{15}ON, HClO_4$ Ber. $HClO_4$ 30,87 Gef. HCl_4O 31,09

2. p-Dimethylamino-p'-methoxy-benzophenon-perchlorat,

$(H_3C)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_4.OCH_3, HClO_4$

Das Keton wurde durch Erhitzen von Anisanilid mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid erhalten[1]). Als Nebenprodukt entsteht ein grüner Farbstoff, der sich durch Umkrystallisieren des Ketons nur schwer entfernen läßt. Am einfachsten kommt man zum Ziel, wenn man das Rohketon in Eisessig löst, kleine Mengen von Zinkstaub hinzugibt und solange schwach erwärmt, bis die intensiv grüne Farbe nach Gelb-braun umgeschlagen ist. Man filtriert, fällt das Keton mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol um. Farblose Krystalle vom Schmp. 132°.

Zur Darstellung des Perchlorats gibt man zur grünlichgelben Lösung des Ketons in 70-prozent. wäßriger Überchlorsäure etwas Wasser; es tritt sofort Entfärbung ein und bald krystallisiert das farblose Perchlorat aus, welches man aus Chloressigsäure umkrystallisiert. Waschen mit Äther. Schmelzpunkt 161°. Wäscht man das Perchlorat mit sehr wenig Wasser, so tritt sofort intensive Gelbfärbung auf; die Farbe verschwindet langsam und es bleibt freies Keton vom Schmelzpunkt 132° zurück. Die vorübergehend auftretende Gelbfärbung ist intensiver und länger haltbar als beim methoxylfreien Keton. Das Perchlorat löst sich intensiv gelb in Nitrobenzol, gelb in Eisessig und Chloressigsäure, schwach gelb in Alkohol. Aus den Lösungen wird jedesmal das farblose Perchlorat vom Schmp. 161° erhalten.

0,0448 g Subst. verbrauchten 12,65 ccm NaOH (n = 0,01).

$C_{16}H_{17}O_2N, HClO_4$ Ber. $HClO_4$ 28,25 Gef. $HClO_4$ 28,37

3. Perchlorate des Michlerschen Ketons

Diperchlorat

Löst man das Michlersche Keton in 70 prozent. wäßriger Überchlorsäure und gibt etwas Äther hinzu, so krystallisiert

[1]) Chem. Zentralbl. 1917, I, 150.

bald das farblose Diperchlorat aus. Es schmilzt bei 210°; durch die Luftfeuchtigkeit, bzw. durch sehr wenig Wasser wird es zum Monoperchlorat hydrolysiert, mit viel Wasser bildet sich das freie Keton zurück.

0,0414 g Subst. verbrauchten 8,83 ccm NaOH (n = 0,02).

$C_{17}H_{20}ON_2$, $2HClO_4$ Ber. $HClO_4$ 42,83 Gef. $HClO_4$ 42,86

Monoperchlorat

Das Monoperchlorat entsteht beim Behandeln des Michlerschen Ketons mit 20-prozentiger Überchlorsäure. Es krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 147°. Durch Wasser wird es zum freien Keton hydrolysiert. Es löst sich in Eisessig, Chloressigsäure, Alkohol und Aceton mit braun-roter Farbe; aus diesen Lösungen scheidet sich unverändertes gelbes Perchlorat vom Schmp. 147° aus.

0,0387 g Subst. verbrauchten 5,26 ccm NaON (n = 0,02).

$C_{17}H_{20}ON_2$, $HClO_4$ Ber. $HClO_4$ 27,25 Gef. $HClO_4$ 27,35

4. p-Dimethylaminobenzyl-acetophenon-perchlorat,

$(H_3C)_2N—C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, $HClO_4$

Das Keton wurde durch Reduktion des p-Dimethyl-aminobenzal-acetophenons vom Schmp. 114° mit Wasserstoff und Platinoxyd in alkoholischer Lösung nach Adams und Shriner erhalten. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein gelbes Öl, welches zur Reinigung mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumacetat in das Oxim des Ketons übergeführt wurde. Dieses schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol–Petroläther, dann aus Methylalkohol und wenig Wasser bei 89,0—89,5°. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wurde das Keton wieder in Freiheit gesetzt; es wurde ausgeäthert und der Äther abgedampft. Es hinterblieb ein gelbliches Öl, dessen Lösung in wenig Äther mit niedrig-siedendem Petroläther versetzt wurde. Ganz allmählich krystallisierte dann das hydrierte Chalkon in schönen, fast farblosen (schwach bräunlichen) Pyramiden vom Schmelzpunkt 49,5—50,5° aus. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos, während sich das entsprechende Chalkon in H_2SO_4 mit intensiv roter Farbe löst.

5,198 mg Subst.: 15,355 mg CO_2, 3,510 mg H_2O.

$C_{17}H_{19}ON$ Ber. C 80,61 H 7,57 Gef. C 80,56 H 7,56

Saures Sulfat. Das saure Sulfat krystallisiert aus einer Lösung des Ketons in warmer, verdünnter Schwefelsäure in Form großer, farbloser Krystallblätter vom Schmp. 70°.

0,0439 g Subst. verbrauchten 5,29 ccm NaOH (n = 0,045).

$C_{17}H_{19}ON$, H_2SO_4, H_2O Ber. H_2SO_4 26,55 Gef. H_2SO_4 26,24

Perchlorat. Krystallisiert aus einer Lösung des Ketons in 70-prozent. wäßriger Überchlorsäure auf Zusatz von etwas Wasser in farblosen Krystallen vom Schmp. 167°, die sich mit Wasser waschen lassen. Gegen Wasser ist das Perchlorat recht stabil. Mit Natronlauge wird das Ausgangsketon vom Schmp. 50° zurückgebildet. Aus den farblosen Lösungen des Perchlorats in Eisessig, Chloressigsäure, Alkohol und Nitrobenzol wird unverändertes farbloses Salz vom Schmp. 163–167° zurückerhalten.

0,1178 g Subst. verbrauchten 7,47 ccm NaOH (n = 0,0445).

$C_{17}H_{19}ON$, $HClO_4$ Ber. $HClO_4$ 28,41 Gef. $HClO_4$ 28,35

5. 4-Aminobiphenylyl-phenyl-keton-perchlorat

$H_2N.C_6H_4.C_6H_4.CO.C_6H_5$, $HClO_4$

4-Nitrobiphenylyl-phenyl-keton. 4-Nitrobiphenyl, erhalten durch Nitrieren von Biphenyl[1]), wird mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid in Nitrobenzol gelöst; dann wird die berechnete Menge Benzoylchlorid zugegeben und auf 80° erwärmt. Nach 7—8 Stunden ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen, ausgeäthert, der Äther verdampft und das Nitrobenzol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird aus Aceton umkrystallisiert. Schwach gelbliche Nädelchen vom Schmp. 157°.

4,71 mg Subst.: 12,93 mg CO_2, 1,81 mg H_2O.

$C_{19}H_{13}O_3N$ Ber. C 75,22 H 4,32 Gef. C 74,53 H 4,30

Von der I. G. Farbenindustrie ist ein Nitrobiphenylyl-phenylketon durch Nitrieren von 4-Benzoylbiphenyl erhalten worden[2]). Als Schmelzpunkt wird 164° angegeben; wir fanden ihn bei

[1]) Journ. chem. Soc., London **1926**, 1242.

[2]) Chem. Zentralbl. **1933**, II, 1593.

einem uns freundlichst überlassenen I. G.-Präparat bei 157°. Der Mischschmelzpunkt unseres und der des I. G.-Präparats zeigte keine Erniedrigung. Es liegen also identische Verbindungen vor. Hierdurch ist die Konstitution des Nitroketons eindeutig festgelegt.

4-Amino-biphenylyl-phenyl-keton. Zur Reduktion löst man 3,4 g Nitroketon in heißem Eisessig, gibt bei 80° eine Lösung von 8,5 g Stannochlorid hinzu und erwärmt etwa 1 Stde. lang auf 85°. Schon in der Wärme fällt das Zinndoppelsalz des Aminoketons aus. Es wird nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches abfiltriert und mit überschüssiger Natronlauge in das freie Aminoketon übergeführt. Aus Alkohol krystallisiert das Aminoketon in schönen, intensiv gelben Blättchen vom Schmp. 143°. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

4,402 mg Subst.: 13,415 mg CO_2, 2,140 mg H_2O.

$C_{19}H_{15}ON$ Ber. C 83,47 H 5,53 Gef. C 83,11 H 5,44

Perchlorat des Aminoketons. Aus der gelblichen Lösung des Aminoketons in 70-prozent. wäßriger Überchlorsäure krystallisiert auf Zusatz von wenig Wasser das farblose Perchlorat vom Zersetzungsp. 218° aus. Es wird durch kaltes Wasser kaum hydrolysiert; mit Natronlauge wird unverändertes Ausgangsketon vom Schmp. 143° zurückerhalten. Alle Lösungen des Perchlorats sind farblos oder nur schwach gelb gefärbt. Aus ihnen krystallisiert stets das farblose Perchlorat vom Zersetzungsp. 218° aus.

0,0778 g Subst. verbrauchten 13,46 ccm NaOH (n = 0,0153).

$C_{19}H_{15}ON, HClO_4$ Ber. $HClO_4$ 26,90 Gef. $HClO_4$ 26,65

6. 4(p-Aminobenzoyl)-biphenyl-perchlorat,

$C_6H_5.C_6H_4.CO.C_6H_4NH_2, HClO_4$

Das Aminoketon wurde nach den Angaben von W. Dilthey[1]) hergestellt. Es krystallisiert aus Alkohol in schwach gelblichen Nädelchen vom Schmp. 204° und löst sich in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe. Mit 70-prozent. wäßriger Überchlorsäure geht das Aminoketon in ein farbloses Perchlorat über, dessen Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt ober-

[1]) Dies. Journ. [2] **135**, 36 (1932).

halb 230° liegt. Dieses Perchlorat wird bereits durch kaltes Wasser unter Rückbildung des Ausgangsketons zersetzt. Die Lösungen des Perchlorats in Alkohol und Eisessig sind schwach gelb gefärbt; aus ihnen scheidet sich stets farbloses Perchlorat aus.

0,0737 g Subst. verbrauchten 13,04 ccm NaOH (n=0,0153).

$C_{19}H_{15}ON$, $HClO_4$ Ber. $HClO_4$ 26,90 Gef. $HClO_4$ 27,25

Die Benzoylverbindung des Aminoketons gibt mit Überchlorsäure ein intensiv gelbes Perchlorat, welches spielend leicht durch Wasser hydrolysiert wird.

Bonn, Chemisches Institut, im Mai 1935.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über gechlorte Benzal-acetophenone und Hydrindone

Von **K. v. Auwers** und **R. Hügel**

(Eingegangen am 16. Mai 1935)

Im Laufe der letzten Jahre ist im hiesigen Chemischen Institut eine Reihe von Arbeiten ausgeführt worden über die Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Ketone vom Typus des Benzal-acetophenons und seiner Substitutionsprodukte, sowie von 1,3-Diketonen verschiedener Art[1]). Es wurde dabei angestrebt, durch das nähere Studium der hierbei zunächst entstehenden Verbindungen Aufschluß über den Verlauf der Beckmannschen Umlagerung zu gewinnen. Jedoch wurden keine entscheidenden Ergebnisse erzielt, denn einmal erwies sich die Annahme, daß die bei diesen Umsetzungen vielfach auftretenden Isoxazoline aus labilen *syn*[2])-Oximen hervorgehen, als unzutreffend, und zweitens mußte man bei gewissen Umwandlungen der Oxime mit einem gleichzeitigen Konfigurationswechsel rechnen.

Als Mangel wurde bei diesen Arbeiten empfunden, daß die untersuchten Oxime jeweils nur in einer Raumform erhalten, die vermuteten labilen Isomeren also nicht gefaßt werden konnten. Da es nicht ausgeschlossen erschien, daß stereoisomere Ketone räumlich verschiedene Arten von Oximen liefern könnten, haben wir einige Versuche in dieser Richtung angestellt.

---

[1]) Auwers u. M. Seyfried, Ann. Chem. **484**, 178 (1930); Auwers u. Brink, Ann. Chem. **493**, 218 (1932); dies. Journ. [2] **133**, 154 (1932); Auwers u. K. Müller, dies. Journ. [2] **137**, 57, 81, 102 (1933).

[2]) *syn-* und *anti-* beziehen sich auf die Lage des Hydroxyls der Oximidogruppe zur Doppelbindung.

Als Ausgangsmaterialien sollten die *cis*- und *trans*-Formen des α- und des β-Chlor-benzal-acetophenons dienen.

Der Weg zu den α-Verbindungen ist theoretisch sehr einfach, denn sie sollten bei der Kondensation der Chloride der α-Chlor-*cis*- und *trans*-zimtsäure mit Benzol nach Friedel-Crafts entstehen. Weiter sollte eins der beiden Reaktionsprodukte identisch sein mit der Verbindung, die durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Dichlorid des Benzal-acetophenons erhalten werden kann.

Man stellte zunächst den letzteren Körper dar, der ein gelbes Öl vom $Sdp._{10}$ 204—205° ist. Nach seiner Bildungsweise liegt in ihm die *cis*-Form

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ C_6H_5.CO-C-Cl \end{array}$$

vor. Dazu stimmt, daß die Substanz bei Zimmertemperatur an alkoholische Lauge binnen 25 Minuten kein Chlor abgab.

Mit Hydrazin lieferte das Keton 3,5-Diphenyl-pyrazol; mit Phenylhydrazin 1,3,5-Triphenyl-pyrazol. Dagegen entstand bei der Einwirkung von p-Nitrophenyl-hydrazin das entsprechende Hydrazon (Schmp. 177—179°), das auch nicht nachträglich durch Kochen mit Eisessig in ein Pyrazol verwandelt werden konnte. Diese, den Ringschluß hemmende Wirkung der Nitrogruppe ist bereits mehrfach festgestellt worden.[1])

Kocht man das α-Chlor-benzal-acetophenon in absolutem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure mehrere Stunden, so erhält man in guter Ausbeute ein Oxim (Schmp. 156—157°), das ein Benzoylderivat vom Schmp. 145—146° bildet und aus diesem durch Verseifung unverändert zurückgewonnen werden kann.

Bei der Behandlung des Oxims mit Phosphorpentachlorid ging es in ein harziges Produkt über, das beim Kochen mit Laugen Benzoesäure lieferte. Darnach war bei der Beckmannschen Umlagerung die Verbindung

$$C_6H_5.CH:C{\cdot}Cl.NH.CO.C_6H_5$$

entstanden, d. h. sie war in derselben Weise verlaufen, wie

---

[1]) Vgl. z. B. Auwers u. Voss, Ber. 42, 4414 (1909).

dies früher für das entsprechende gebromte Oxim nachgewiesen worden war.[1])

Durch alkoholische Lauge läßt sich das Oxim in 3,5-Diphenyl-isoxazol überführen. Derselbe Körper entsteht leicht und glatt, wenn auf das gechlorte Keton Hydroxylamin und Natronlauge im Überschuß einwirkt. Dagegen entsteht bei vorsichtiger Behandlung mit Natriumäthylat, ebenso wie aus dem gebromten Keton, das β-Äthoxy-benzal-acetophenon.

Es wurde darauf geprüft, ob man von dem *cis*-Keton durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Chlorwasserstoff zum *trans*-Isomeren gelangen könne. Als Anlagerungsprodukt entstand jedoch dasselbe Dichlorid wie aus dem Benzal-acetophenon, und dementsprechend erhielt man schließlich das bekannte Chlorketon zurück.

Als man nunmehr zur direkten Synthese der *trans*-Verbindung ein Gemisch von α-Chlor-*trans*-zimtsäurechlorid und Benzol unter verschiedenen Bedingungen mit Aluminiumchlorid behandelte, erhielt man stets einen chlorhaltigen, bei 94—96° schmelzenden Körper, in dem man zunächst das gewünschte Chalkon vermutete. Denn da die Substanz von Kaliumpermanganat, wenn auch wesentlich langsamer als das *cis*-Derivat, oxydiert wurde, schien sie ein ungesättigtes Keton zu sein. Dazu paßte jedoch wenig die Tatsache, daß nicht nur Laugen, sondern auch Kaliumacetat in absoluter alkoholischer Lösung aus der Verbindung Chlorwasserstoff abspalteten. Die Entscheidung brachte eine spektrochemische Untersuchung, denn sie ergab, auf die Formel des ungesättigten Ketons berechnet, Depressionen der Molrefraktion, während das *cis*-α-Chlorbenzal-acetophenon, ebenso wie das früher untersuchte Bromderivat, starke Exaltationen aufweisen, was nach der Struktur dieser Substanzen unbedingt zu erwarten war. Dagegen stimmten die gefundenen spektrochemischen Werte auf eine Formel, die statt 7 nur 6 Doppelbindungen enthält, d. h. die fragliche Verbindung war das 2-Chlor-3-phenyl-hydrindon-(1). Die folgenden Zahlenreihen lassen die Verhältnisse klar erkennen.

[1]) Auwers u. M. Seyfried, a. a. O., S. 181, 203.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$
α-Chlor-benzal-acetophenon	+1,80	+1,96	+99 %
α-Brom-benzal-acetophenon	+1,42	+1,55	+85 %
Körper 95°, ber. für $C_{15}H_{11}O''Cl\overline{\Gamma}_7$	−0,07	−0,07	+13 %
„ 95°, „ „ $C_{15}H_{11}O''Cl\overline{\Gamma}_6$	+0,62	+0,64	+22 %

Das Verhalten des gechlorten Hydrindons gegen sodaalkalische Permanganatlösung erklärt sich dadurch, daß es an diese Salzsäure abgibt, und dadurch eine angreifbare Doppelbindung entsteht.

Ebenso wirken Hydrazin und p-Nitrophenyl-hydrazin auf das Hydrindon ein, denn man erhält ein halogenfreies Hydrazon (Schmp. 140—141°) und ein ebensolches p-Nitrophenylhydrazon (Schmp. 266—267°), die sich vom 3-Phenyl-indon ableiten. Das Indon selber wurde durch Verseifung des Hydrazons mit Salzsäure als lebhaft rot gefärbte Substanz erhalten, die sofort verharzte.

Daß sich bei der Friedel-Craftschen Reaktion ausschließlich das Hydrindon gebildet hatte, ging daraus hervor, daß aus dem Rohprodukt durch Kochen mit alkalischer Hydroxylaminlösung keine Spur des so leicht nachzuweisenden 3,5-Diphenyl-isoxazol entstand, das ein gechlortes Chalkon sofort hätte liefern müssen.

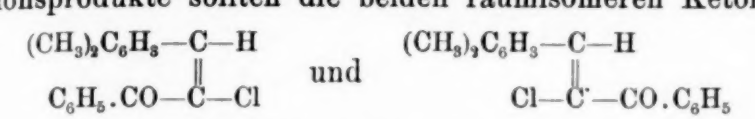
Die Kondensation des α-Chlor-zimtsäurechlorids mit Benzol verläuft also genau wie die des Stammchlorids, bei der bekanntlich an Stelle von Benzal-acetophenon Hydrindon gebildet wird.

Ähnliche Erfahrungen machte man bei Versuchen mit dem β-Chlor-*trans*-zimtsäurechlorid, nur daß sich in diesem Fall das locker gebundene β-ständige Chloratom an der Friedel-Craftschen Synthese beteiligte. Es entstand nämlich ein bei 132° schmelzender, chlorfreier Körper, der als 3,3-Diphenyl-hydrindon-(1) erkannt wurde.

Es ist seinerzeit von Auwers und Risse[1]), im Anschluß an Versuche v. Brauns, festgestellt worden, daß der Ringschluß eines Chalkons zum Hydrindon unterbleibt oder mindestens erschwert wird, wenn sich in *meta*-Stellung zu dem Wasserstoffatom, das bei diesem Vorgang aus dem Benzolkern

[1]) Ann. Chem. 502, 282 (1933).

austreten muß, ein Methyl befindet. Man hoffte, diese Regel zur Gewinnung stereoisomerer gechlorter Chalkone verwerten zu können, indem man erstens aus dem Chlorid des 2′,4′-Dimethyl-chalkons Salzsäure abspaltete, und zweitens m-Xylol mit *α*-Chlor-*trans*-zimtsäurechlorid kondensierte. Die Reaktionsprodukte sollten die beiden raumisomeren Ketone



sein.

Die erste Substanz, die unschwer gewonnen wurde, stellt ein gelbes Öl vom Sdp.$_{11}$ 226—228° dar. Ihre Konstitution ergibt sich daraus, daß sie bei der Oxydation mit Permanganat ein Gemisch von Benzoesäure und m-Xylylsäure liefert.

Durch Kochen mit salzsaurem Hydroylamin in absolutem Alkohol wurde das Keton in ein Oxim vom Schmp. 183° bis 186° verwandelt, das auffallenderweise durch Salzsäure 1:1 selbst bei 24-stündigem Kochen nicht gespaltet wurde. 67-prozent. Schwefelsäure wirkte dagegen ein, jedoch war das Spaltungsprodukt nicht zurückgebildetes Keton, sondern eine stickstoff- und chlorfreie Substanz, die bei 70—71° schmolz. Ihre Untersuchung steht noch aus.

Bei der Beckmannschen Umlagerung durch Phosphorpentachlorid verhielt sich das Oxim wie sein niederes Homologe, denn es entstand ein Öl, das beim Kochen mit Natronlauge neben anderen Produkten Ammoniak und m-Xylylsäure lieferte, also im wesentlichen das Amid

$$C_6H_5.CH{:}C(Cl).NH.CO.C_6H_3(CH_3)_2$$

enthielt.

Die Kondensation von *α*-Chlor-*trans*-zimtsäurechlorid mit m-Xylol führte zu einem chlorhaltigen Keton vom Schmelzpunkt 127—129°. Auch das Oxim des Körpers (Schmelzpunkt 172°) war chlorhaltig, nicht dagegen sein p-Nitrophenylhydrazon (Schmp. 280°). Schon dies deutete darauf hin, daß an Stelle des erwarteten Chalkons das 2-Chlor-3-phenyl-5,7-dimethyl-hydrindon entstanden war, und der spektrochemische Befund bestätigte es.

Um auch auf chemischem Wege die Natur des Körpers einwandfrei festzustellen, oxydierte man ihn mit Permanganat. Dabei erhielt man eine bei 125° schmelzende Säure, die ein

p-Nitrophenyl-hydrazon (Schmp. 125—126°) lieferte und der Summenformel $C_{16}H_{14}O_3$ entsprach. Es lag also die 2,4-Dimethyl-6-benzoyl-benzoesäure vor, die nach folgenden Schema gebildet worden war:

Man hat sonach die bemerkenswerte Tatsache zu verzeichnen, daß ein α-ständiges Chloratom den Widerstand der Stammsubstanz gegen den Ringschluß aufhebt. Allerdings wurde bei einem vereinzelten Versuch seinerzeit bei der Kondensation des m-Xylols mit Zimtsäurechlorid nicht ausschließlich Chalkon erhalten, sondern daneben auch etwas Hydrindon. Indessen gelang es bis jetzt nicht, das fertige chlorfreie Chalkon aus m-Xylol nachträglich in das entsprechende Hydrindon umzulagern.

Ob etwa β-ständiges Chlor in gleicher Weise wirkt, wurde noch nicht untersucht. Ebenso wäre noch festzustellen, ob auch andere Substitutienten in der Seitenkette die früher hinsichtlich der Bildung von Chalkonen und Hydrindonen aufgestellte Regel aufheben können.

Experimenteller Teil

α-Chlor-benzal-acetophenon

20 g Benzal-acetophenon löste man in der 2—3-fachen Menge Chloroform und leitete etwas mehr als die berechnete Menge Chlor ein. Beim Abdampfen des Chloroforms krystallisierte das bekannte Benzal-acetophenon-dichlorid[1]) vom Schmp. 113° aus. Ausbeute: 96% d. Th.

Wurde das Dichlorid in absolutem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Kaliumacetat gekocht, so schied sich schon nach kurzer Zeit die Hauptmenge des entstehenden Chlorkaliums aus, doch kochte man noch 2 Stunden weiter. Dann goß man in Wasser, nahm in Äther auf, trocknete und destillierte das Keton im Vakuum. Ausbeute: 80% d. Th. Hellgelbes Öl vom $Sdp._{12}$ 206° bis 212°. In Alkohol ziemlich schwer löslich.

[1]) C. Goldschmidt, Ber. 28, 2540 (1895).

0,1369 g Subst.: 0,0806 g AgCl.

$C_{15}H_{11}OCl$ Ber. Cl 14,6 Gef. Cl 14,6

Für ein Präparat, das aus dem Oxim durch Verseifung zurückgewonnen worden war und als besonders rein angesehen werden durfte, wurden bei der spektrochemischen Untersuchung folgende Konstanten gefunden:

Sdp.$_{10}$ 204—205°. — $d_4^{19.5} = 1{,}2051$. — $d_4^{20} = 1{,}206$. — $n_\alpha = 1{,}63971$, $n_{He} = 1{,}65015$, $n_\beta = 1{,}67914$ bei 19,5°. — $n_{He}^{20} = 1{,}6499$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{15}H_{11}O''Cl\overline{\vert}_7$ (242,55)	68,13	68,68	1,75
Gef.	72,49	73,43	3,49
E M	+4,36	+4,75	+1,74
E Σ	+1,80	+1,96	+99 %

Man versetzte eine Lösung von 0,3 g Keton in 20 ccm Alkohol mit 5 ccm 5-prozent. Kalilauge, ließ 25 Minuten bei Zimmertemperatur stehen und säuerte dann mit Salpetersäure an. Es ließ sich keine Salzsäure nachweisen.

Zu einer Lösung von 1 g Keton in Aceton gab man 1,3 g Kaliumpermanganat in wäßrigem Aceton. Das Permanganat wurde unter Erwärmung rasch verbraucht. Das Filtrat vom Braunstein enthielt noch etwas Ausgangsmaterial, in der Hauptsache aber Benzoesäure.

Eine alkoholische Lösung von 1 g Keton und 0,5 g Hydrazinhydrat ließ nach 15 Minuten eine Substanz ausfallen, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 200° schmolz und chlorfrei war. Eine Analyse zeigte, daß 3,5-Diphenyl-pyrazol vorlag, für das der Schmelzpunkt zu 199—200° angegeben wird[1]).

0,0534 g Subst.: 6,0 ccm N (17°, 738 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$ Ber. N 12,7 Gef. N 12,8

Zur Umsetzung mit Phenylhydrazin versetzte man eine alkoholische Lösung von 1 g Keton mit 0,5 g des Hydrazins, gab das gleiche Volumen Eisessig hinzu und erwärmte 4 Stunden auf 80°. Beim Erkalten krystallisierte eine chlorfreie Verbindung aus, die, aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, bei 137—138° schmolz. Die Schmelzpunktsangaben für

[1]) I. Wislicenus, Ann. Chem. 308, 255 (1899).

1,3,5-Triphenyl-pyrazol in der Literatur bewegen sich zwischen dieser Zahl und 140—140,5°.

0,0530 g Subst.: 4,25 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{21}H_{16}N_2$ Ber. N 9,5 Gef. N 9,3

p-Nitrophenylhydrazon. Eine alkoholische Lösung von 0,5 g Keton versetzte man mit einer wäßrigen Lösung der gleichen Gewichtsmenge salzsauren p-Nitrophenylhydrazins und dampfte dann ein. Das Hydrazon krystallisierte dabei aus und wurde aus Methylalkohol in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 177—179° erhalten. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Petroläther.

0,0819 g Subst.: 8,10 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{21}H_{16}O_2N_3Cl$ Ber. N 11,1 Gef. N 11,4

Eine alkoholische Lösung des Hydrazons färbte sich auf Zusatz von Natronlauge rotviolett, eine acetonische tief blauviolett.

Durch 1-stündiges Kochen in Eisessig wurde das Hydrazon nicht verändert.

Oxim. Man kochte das Keton — 5—10 g — mit der 2-fach molekularen Menge salzsaurem Hydroxylamin 6 Stunden in absolutem Alkohol und dampfte dann auf ein kleines Volumen ein. Das ausgeschiedene Oxim wurde 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert, worauf es konstant bei 156—157° schmolz. Ausbeute: 83% d. Th. Farblose, glasglänzende, schräg abgeschnittene Prismen. Leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, sowie in Benzol, schwerer in Benzin und Petroläther. Auch nach dem Verreiben mit etwas Alkohol löste sich das Oxim in 2 n-Natronlauge nicht; beim Erwärmen wurde es von ihr aufgenommen, krystallisierte aber beim Erkalten wieder aus.

Nach der Pyridinmethode läßt sich das Oxim in ein Benzoylderivat verwandeln, das aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisiert und bei 145—146° schmilzt. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1505 g Subst.: 5,4 ccm N (12°, 746 mm).

$C_{22}H_{16}O_2NCl$ Ber. N 3,9 Gef. N 4,2

Als man das Benzoat mit etwas Alkohol und 2 n-Natronlauge bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen ließ, erhielt man das ursprüngliche Oxim zurück.

Wurde das Oxim 2 Stunden mit 10-prozent. Kalilauge gekocht, so entstand 3,5-Diphenyl-isoxazol, das durch seinen Schmp. 140° und durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Der gleiche Körper bildete sich, als man zu einer Lösung von 1 g Keton in Alkohol die wäßrige Lösung von 4 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und $4^1/_2$ Mol.-Gew. Ätznatron gab. Die Ausscheidung begann sofort und war nach $^1/_2$ Stunde vollendet. Die Ausbeute an schmelzpunktreinem Isoxazol betrug 93% d. Th.

Bei der Behandlung des Oxims mit Phosphorpentachlorid in absolutem Äther erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung ein braunes Harz, das man 1 Tag mit 30-prozent. Natronlauge kochte. Als man darauf Wasserdampf durchleitete, gingen nur Spuren einer aromatisch riechenden Substanz über, nach dem Ansäuern dagegen reichlich Benzoesäure.

β-Äthoxy-benzal-acetophenon. Diese Verbindung haben Dufraisse und Gérald[1]) aus dem *α*-Brom-benzal-acetophenon erhalten. Überträgt man ihre Arbeitsweise auf das Chlorderivat, so verläuft die Umsetzung in gleicher Weise, wie folgender Versuch zeigt: Man übergoß 2 g *α*-Chlor-benzal-acetophenon mit einer Lösung von 0,04 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol und hielt dabei die Temperatur zwischen −5° und 0°. Nach ungefähr $^1/_2$ Stunde hatte sich das Keton gelöst. Nach einer weiteren Stunde schied sich das Phenyl-äthoxy-chlor-benzoyl-äthan, $C_6H_5.CH(OC_6H_5).CHCl.CO.C_6H_5$, als Öl aus. Auf Zusatz von Eis vermehrte sich seine Menge. Man säuerte mit 2 ccm 2 n-Essigsäure an, zog mit Äther aus und schüttelte die ätherische Lösung 3-mal mit Wasser durch. Da das Waschwasser Chlor-ionen enthielt, hatte die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Zwischenprodukt bereits begonnen. Das nach dem Verjagen des Äthers zurückgebliebene Öl wurde in wenig Alkohol aufgenommen und mit einer Lösung von 0,5 g Ätznatron in 15 ccm Alkohol $^1/_2$ Stunde gekocht, wobei sich sofort Kochsalz abschied. Man goß darauf auf Eis, ätherte aus, trocknete über Chlorcalcium und verdampfte den Äther. Der Rückstand war ein braunes

[1]) Bull. Soc. chim. France (4) 31, 1293 (1922).

Öl, das im Exsiccator über Nacht fest wurde. Man strich die Substanz auf Ton und krystallisierte sie 1-mal aus Petroläther um. Sie schmolz dann bei 76°; für reines β-Äthoxy-benzal-acetophenon wird von den französischen Autoren der Schmelzpunkt 77—78° angegeben.

Benzal-acetophenon-dichlorid. Eine Lösung von 2 g α-Chlor-benzal-acetophenon in etwa der 4-fachen Menge Eisessig wurde in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann im Rohr 18 Stunden auf 100° erhitzt. Nach 2-tägigem Stehen hatten sich aus der dunkelgefärbten Lösung Krystalle abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren bei 116—117° schmolzen. Denselben Schmelzpunkt besaß ein aus Benzal-acetophenon und Chlor dargestelltes Präparat; auch der Mischschmelzpunkt war der gleiche. Durch Kochen mit Kaliumacetat erhielt man das bekannte α-Chlorderivat zurück, das durch sein p-Nitrophenylhydrazon identifiziert wurde.

Als das Dichlorid $1^1/_2$ Tage mit salzsaurem Hydroxylamin in absolutem Alkohol gekocht wurde, trat keine Umsetzung ein.

2-Chlor-3-phenyl-hydrindon-(1)

Die als Ausgangsmaterial erforderliche α-Chlor-*trans*-zimtsäure gewann man in guter Ausbeute durch Oxydation des bekannten α-Chlor-zimtaldehyds mit Silberoxyd. Die Säure wurde durch Kochen mit der 5 fachen Menge Thionylchlorid in ihr Chlorid verwandelt, das bei 144°/12 mm siedete und bei 32,5° schmolz, was den Literaturangaben entspricht.

Zur Friedel-Craftsschen Synthese löste man 5 g Chlorid in 36 ccm Benzol, das über Natrium getrocknet war und setzte auf einmal die äquimolekulare Menge Aluminiumchlorid (3,3 g) zu. Im Sonnenlicht begann die Reaktion von selbst, andernfalls mußte man gelinde erwärmen. Um die Reaktion in Gang zu halten, steigerte man im Laufe von 3 Stunden die Temperatur von 25° bis zum Siedepunkt des Benzols und hielt dann noch $^1/_2$ Stunde im Sieden. Nach der Aufarbeitung erhielt man ein braunes Öl, das beim Reiben fest wurde. Anfangs krystallisierte man die Substanz aus verdünnter Essigsäure (1 : 6) um, später erwies sich Schwerbenzin (Siedepunkt 140—150°) als geeigneter. Nach mehrmaligem Um-

krystallisieren wurde der Schmelzpunkt des Chlor-phenyl-hydrindons bei 94—96° konstant. Farblose Nadeln; leicht löslich in Alkoholen und Benzol, schwer in Benzin.

0,2146 g Subst.: 0,5835 g CO_2, 0,0824 g H_2O. — 0,1851 g Subst.: 0,1090 g AgCl.

$C_{15}H_{11}OCl$	Ber.	C 74,2	H 4,6	Cl 14,6
	Gef.	„ 74,2	„ 4,3	„ 14,6

Bei Versuchen mit je 5 g Chlorid wurden Ausbeuten bis zu 80% d. Th. erhalten, bei Verarbeitung größerer Mengen waren sie geringer.

Arbeitete man mit einer Lösung in Schwefelkohlenstoff, so verlief die Umsetzung in ähnlicher Weise. Der Siedepunkt des Hydrindons wurde dabei zu 198—202°/9 mm gefunden.

Um festzustellen, ob neben dem Hydrindon nicht auch ein gechlortes Chalkon entstanden sei, löste man das Rohprodukt der Friedel-Craftsschen Reaktion in Alkohol, versetzte mit einer wäßrig-alkalischen Hydroxylaminlösung, ließ über Nacht stehen und leitete dann Wasserdampf durch das Gemisch. Es ging nichts über. Ebenso hinterließ der Äther, mit dem man den Kolbeninhalt ausschüttelte, keinen Rückstand. Es war also keine Spur von 3,5-Diphenyl-isoxazol entstanden.

Bei längerem Kochen mit Kaliumacetat in absolutem Alkohol spaltete das gechlorte Hydrindon Chlorwasserstoff ab.

Oxim. 0,5 g Hydrindon und 0,43 g salzsaures Hydroxylamin kochte man 7 Stunden in absolutem Alkohol und ließ darauf die Lösung im Exsiccator eindunsten. Von dem festen Rückstand lösten sich beim Verreiben mit 2 n-Natronlauge nur geringe Mengen. Da sich kein geeignetes Mittel zum Umkrystallisieren fand, analysierte man das zwischen 80° und 90° schmelzende Rohprodukt.

0,0495 g Subst.: 2,25 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{15}H_{12}ONCl$	Ber.	N 5,4	Gef. N 5,2

Daß in der Substanz tatsächlich das Oxim des Hydrindons vorlag, ging daraus hervor, daß sie durch andauerndes Kochen mit Salzsäure 1:1 in das Hydrindon und Hydroxylamin gespalten wurde.

Hydrazon des 3-Phenyl-indons. Man löste 0,5 g Chlor-phenyl-hydrindon und 0,25 g Hydrazinhydrat in wäßrigem Alkohol auf, ließ 12 Stunden stehen und dampfte dann auf dem Wasserbad ein. Es blieb ein gelbes Öl zurück, das nach dem Erkalten erstarrte. Der Körper ließ sich aus verdünntem Methylalkohol oder Benzin (Sdp. 70—80°) umkrystallisieren. In der Regel kam er aus beiden Mitteln in schwefelgelben, fächerförmig verwachsenen, seidenglänzenden, feinen Nadeln heraus, die bei 140—141° schmolzen. Einmal erhielt man jedoch aus Methylalkohol kleine, glanzlose, körnige Kryställchen vom gleichen Schmelzpunkt. In Alkoholen und Benzol leicht löslich, in Petroläther schwer.

0,0519 g Subst.: 5,55 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$ Ber. N 12,7 Gef. N 12,4

p-Nitrophenylhydrazon des 3-Phenyl-indons. Eine alkoholische Lösung gleicher Gewichtsmengen vom Hydrindon und salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin ließ nach kurzem Erwärmen auf 30—40° das Hydrazon in nahezu theoretischer Menge ausfallen. Orangefarbene Krystalle vom Schmp. 266° bis 267° aus Alkohol. Schwer löslich in Benzin und Methylalkohol, leichter in Äthylalkohol.

0,0709 g Subst.: 7,7 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{21}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 12,3 Gef. N 12,3

Zum Unterschied vom p-Nitrophenylhydrazon des gechlorten Chalkons wurde nicht nur die acetonische, sondern auch die alkoholische Lösung des Körpers durch Natronlauge tief blau gefärbt.

Erwähnt sei, daß auch Semicarbazid aus solchen halogenierten Hydrindonen Halogenwasserstoff abspaltet, denn aus 2-Brom-3-phenyl-hydrindon erhält man mit diesem Reagens das Semicarbazon des 3-Phenyl-indons[1]).

3,3-Diphenyl-hydrindon-(1)

Zu einer Lösung von 6,5 g β-Chlor-*trans*-zimtsäurechlorid in 35 ccm Schwefelkohlenstoff gab man 2,7 g Benzol und 4,8 g Aluminiumchlorid. Die Reaktion begann im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur und verlief unter schwacher Er-

[1]) Kohler, Heritage u. Burnley, Am. 44, 72 (1910).

wärmung. Als sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelte, erwärmte man noch $^1/_2$ Stunde, goß dann auf Eis und arbeitete in der gebräuchlichen Weise auf. Das Rohprodukt verrieb man mit etwas Methylalkohol und krystallisierte es dann teils aus Eisessig, teils aus Schwerbenzin um. Die gelblichen, körnigen Krystalle erwiesen sich als chlorfrei und schmolzen bei 132°. Dieser Schmelzpunkt und die Analyse zeigten, daß die Substanz das bekannte 3,3-Diphenyl-hydrindon-(1) war.

0,1536 g Subst.: 0,4977 g CO_2, 0,0791 g H_2O.

$C_{21}H_{16}O$ Ber. C 88,7 H 5,7 Gef. C 88,4 H 5,8

Die Entdecker der Verbindung, Moureu, Dufraisse und Dean[1]), fanden den Schmelzpunkt bei 129—130°; Gagnon[2]) bei 131—132°; E. Bergmann und Weiß[3]) bei 131—133°. Nur Unger[4]), dem anscheinend die früheren Arbeiten unbekannt geblieben waren, gibt ihn beträchtlich tiefer, nämlich zu 121°, an.

Das p-Nitrophenylhydrazon des Diphenyl-hydrindons bildet nach Unger eigelbe Nädelchen vom Schmp. 234°. Wir erhielten den Körper aus Methylalkohol in orangefarbenen Krystallen, die bei 248—250° schmolzen. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Benzin.

0,0474 g Subst.: 4,0 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{27}H_{21}O_2N_3$ Ber. N 10,0 Gef. N 9,9

2′,4′-Dimethyl-α-chlor-benzal-acetophenon

In eine Lösung von 2′,4′-Dimethyl-chalkon in der 3-fachen Menge Chloroform leitete man unter Kühlung durch Wasser die berechnete Menge Chlor ein und verjagte dann das Chloroform. Da das als Öl hinterbleibende Dichlorid bereits Chlorwasserstoff abzuspalten begann, verzichtete man auf seine Reindarstellung und kochte es sogleich in absolutem Alkohol 3 Stunden mit Kaliumacetat. Nach der Aufarbeitung destillierte man das gechlorte Chalkon im Vakuum. Es siedete konstant bei 226—228°/12 mm, doch gelang es nicht, ein analysen-

[1]) Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 136 (1929).
[2]) Chem. Zentralbl. **1930**, I, 830.
[3]) Ann. Chem. **480**, 58 (1930).
[4]) Ann. Chem. **504**, 284 (1933).

reines Präparat zu gewinnen, denn der Chlorgehalt wurde in verschiedenen Proben 1—2% zu hoch oder zu niedrig gefunden.

Zur Oxydation versetzte man 1 g des Ketons in Aceton mit 1,23 g Kaliumpermanganat. Da das entstandene Gemisch von einbasischen Säuren sich nicht zerlegen ließ, nahm man das Produkt in Soda auf und gab so lange Permanganat zu, bis dessen Farbe bestehen blieb. Aus dem Filtrat fiel beim Ansäuern eine Säure aus, die nach Sublimation bei 325° bis 330° schmolz, also Methyl-terephthalsäure war, für die Bartley und Pertin[1]) den gleichen Schmelzpunkt fanden. Außerdem wurde die Verbindung durch ihren Methylester identifiziert. Er schmolz bei 70—71°, während die genannten Forscher 73—74° angeben. Aus dem Filtrat der Säure schied sich, nachdem es mit überschüssiger Lauge genügend eingedampft war, beim Ansäuern Benzoesäure aus. Das ursprüngliche Oxydationsprodukt war also ein Gemisch von dieser Säure und m-Xylylsäure.

Oxim. Das Chalkon wurde mit der 2-fach molekularen Menge salzsauren Hydroxylamins unter Zusatz von 2 Tropfen konz. Salzsäure in absolutem Alkohol einige Stunden gekocht. Beim Eingießen in Wasser schied sich ein Öl ab, das über Nacht zum größten Teil fest wurde. Man verrieb die Substanz mit wenig Methylalkohol und krystallisierte sie dann aus diesem Mittel um. Farblose, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 183° bis 186°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin. Von wäßriger Natronlauge wird das Oxim in der Kälte nicht aufgenommen.

0,1378 g Subst.: 5,95 ccm N (19°, 741 mm). — 0,1802 g Subst.: 0,0913 g AgCl.

$C_{17}H_{16}ONCl$ Ber. N 4,9 Cl 12,4 Gef. N 4,9 Cl 12,5

Nach 24-stündig. Kochen mit Salzsäure 1:1 war das Oxim noch unverändert, dagegen wurde es durch 4-stündiges Kochen mit 67-prozent. Schwefelsäure gespaltet. Man goß in Wasser, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete und rektifizierte im Vakuum. Bei ungefähr 220°/12 mm ging eine Substanz über, die erstarrte und aus Petroläther umkrystallisiert

[1]) Journ. chem. Soc., London 71, 177 (1897).

wurde. Sie schmolz bei 70—71° und enthielt weder Stickstoff, noch Chlor, noch Schwefel. Näher untersucht wurde sie noch nicht.

Bei der Beckmannschen Umlagerung des Oxims durch Phosphor-pentachlorid erhielt man ein bernsteinfarbenes Öl, das 6 Stunden mit Natronlauge gekocht wurde. Dabei wurde reichlich Ammoniak entwickelt. Beim Durchleiten von Wasserdampf trat der süßliche Geruch des Phenyl-acetaldehyds auf, doch konnte dieser nicht in Substanz isoliert werden. Beim Ansäuern des Kolbenrückstandes fiel eine Säure aus, die für sich und mit m-Xylylsäure gemischt bei 125° schmolz.

2-Chlor-3-phenyl-5,7-dimethyl-hydrindon

Dieser Körper wurde zuerst erhalten, als man das gechlorte Chalkon mit der 2-fach molekularen Menge Aluminiumchlorid 3 Stunden in Schwefelkohlenstoff kochte. Nach der Aufarbeitung blieb ein Öl zurück, das nach 1 Tag Krystalle ausschied. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzin schmolz die Substanz bei 126—128°.

Größere Mengen wurden durch Kondensation von 19 g α-Chlor-*trans*-zimtsäurechlorid mit 10 g m-Xylol in 15 ccm Schwefelkohlenstoff durch 13,87 g Aluminiumchlorid, das man allmählich zugab, erhalten. Die Umsetzung verlief so lebhaft, daß man anfangs mit Wasser kühlte. Nach 6 Stunden war die Reaktion zu Ende; zum Schluß tauchte man den Kolben in heißes Wasser ein. Dann arbeitete man in der gewöhnlichen Weise auf. Das Hydrindon schied sich zum Teil schon beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in langen Prismen aus, die man abfiltrierte. Nach dem völligen Verdunsten des Äthers hinterblieb ein brauner Krystallbrei. Man verrieb mit Petroläther und krystallisierte die Substanz aus Benzin um. Glasglänzende Prismen vom Schmp. 127—129°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther.

0,1727 g Subst.: 0,0923 g AgCl.

$C_{17}H_{15}OCl$ Ber. Cl 13,1 Gef. Cl 13,2

Als das Hydrindon in Alkohol mit Kaliumacetat gekocht wurde, spaltete es Salzsäure ab, jedoch sehr langsam.

Oxim. 4 g Hydrindon wurden mit der 2-fach molekularen Menge Hydroxylamin-chlorhydrat und 2 Tropfen konz. Salzsäure 24 Stunden in absolutem Alkohol gekocht. Das mit Wasser ausgespritzte Oxim wurde 3-mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann konstant bei 172°. Farblose, glasglänzende Krystalle. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Benzol.

0,0776 g Subst.: 3,35 ccm N (19°, 738 mm). — 0,1497 g Subst.: 0,0754 g AgCl.

$C_{17}H_{16}ONCl$ Ber. N 4,9 Cl 12,4 Gef. N 4,9 Cl 12,5

p-Nitrophenylhydrazon. Aus der wäßrig-alkoholischen Lösung von Hydrindon und salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin schied sich nach 3-stündigem Erwärmen auf 80° das Hydrazon ab. Kaum löslich in Alkohol und Benzol. Nach dem Auskochen mit Methylalkohol schmolz der orangefarbene Körper über 280°. Er war chlorfrei, leitete sich also vom 3-Phenyl-5,7-dimethyl-indon ab.

0,0484 g Subst.: 4,95 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{23}H_{19}O_2N_3$ Ber. N 11,4 Gef. N 11,5

Oxydation. Zu einer Lösung von 1 g des Hydrindons in Aceton gab man die nötige Menge Kaliumpermanganat, kochte 15 Minuten und filtrierte vom Braunstein ab. Man trieb darauf zunächst aus dem alkoholischen Filtrat das Aceton ab, säuerte an und leitete weiter Wasserdampf durch. Es gingen äußerst geringe Mengen einer Säure über, deren Natur nicht festgestellt werden konnte. Man ätherte darauf den Inhalt des Kolbens aus, schüttelte die ätherische Lösung mit Soda durch und säuerte abermals an. Jetzt schied sich ein Öl aus, das nach 1 Tag fest wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz die Substanz bei 125°, d. h. bei derselben Temperatur wie die m-Xylylsäure, jedoch lag der Mischschmelzpunkt der beiden Verbindungen erheblich tiefer. Farblose Krystalle. Die Ketoneigenschaften der Säure und eine Analyse ergaben, daß der Körper die 2,4-Dimethyl-6-benzoyl-benzoesäure war[1]).

[1]) Entsprechend wird 2-Brom-3-phenyl-hydrindon zu o-Benzoyl-benzoesäure oxydiert; Kohler, Heritage u. Burnley, Am. 44, 72 (1910).

0,1344 g Subst.: 0,3707 g CO_2, 0,0696 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$ Ber. C 75,6 H 5,6 Gef. C 75,2 H 5,8

Zur Darstellung des p-Nitrophenylhydrazons der Ketonsäure dampfte man eine alkoholische Lösung von 140 mg Säure und 156 mg salzsaures p-Nitrophenylhydrazin zur Trockne, nahm dann den Rückstand in Methylalkohol auf und spritzte mit Wasser aus. Nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation blieb der Schmelzpunkt bei 125—126° konstant. Das Hydrazon sah schwefelgelb aus und war anscheinend amorph.

0,0208 g Subst.: 2,00 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{22}H_{19}O_4N_3$ Ber. N 10,8 Gef. N 10,9

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

Synthese von Dioxyzimtaldehyden

Von **Kurt Feuerstein**

(Eingegangen am 16. Mai 1935)

Bei dem großen Interesse, das die Ligninforscher dem Coniferylaldehyd entgegenbringen, der ja beim Aufbau des Ligninkörpers eine wichtige Rolle spielen soll[1]), erschien es nicht unwichtig, auch die anderen Vertreter dieser Körperklasse kennen zu lernen. Während von den Monoxyzimtaldehyden alle Isomeren (auch ihre Methyläther) bekannt sind, klaffen auf dem Gebiet der Dioxyzimtaldehyde recht erhebliche Lücken. Freie Dioxyzimtaldehyde sind bis jetzt nicht dargestellt, wohl aber einige ihrer Methyläther. So wurde der Coniferylaldehyd, den F. Tiemann aus dem Glucosid Coniferin[2]) erhalten hatte, von Pauly und Wächer[3]) synthetisiert, ebenso der o-Ferulaaldehyd (2-Oxy-3-methoxyzimtaldehyd). Vorliegende Arbeit sollte der Auffindung der übrigen Dioxyaldehyde und ihrer Methyläther dienen, sie mußte jedoch unterbrochen werden; es seien daher einstweilen die Teilresultate mitgeteilt.

Die verbesserte Darstellungsweise[4]) des Coniferylaldehyds läßt sich mit wenig Variation auf die anderen Vertreter dieser empfindlichen ungesättigten Aldehyde übertragen. Es wurden so der 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd, sowie der 2,3-Dimethoxyzimtaldehyd dargestellt, die wie die bereits genannten Oxymethoxyzimtaldehyde alle die gleiche Eigenschaft besitzen, die in der Holz- und Ligninchemie allgemein bekannte Rotfärbung mit Phloroglucin und Benzidin zu geben.

---

[1]) Z. B. P. Klason, Ber. **61**, 171 (1928); **63**, 912 (1930); **67**, 302 (1934).
[2]) Ber. **18**, 3481 (1885). [3]) Ber. **56**, 603 (1923).
[4]) Pauly u. Feuerstein, Ber. **62**, 297 (1929).

Herrn Professor Dr. H. Pauly in Würzburg, in dessen Privatlaboratorium die Versuche zum größten Teil ausgeführt wurden, bin ich für die Unterstützung dieser Arbeit zu warmem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

A. 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd

Das Ausgangsmaterial, der Veratrumaldehyd (3,4-Dimethoxybenzaldehyd) wurde durch Methylierung von Vanillin nach H. Decker und O. Koch[1]) in befriedigender Ausbeute hergestellt.

Für die Kondensation des Vertrumaldehyds mit Acetaldehyd wurde die beim Coniferylaldehyd angegebene Arbeitsweise[2]) benutzt. Anfangslösung 48 g Veratrumaldehyd in 400 ccm 50-prozent. Methanol, mit 2 ccm einer 5-prozent. Kalilauge schwach alkalisch gemacht. Temperatur 68—70°. Innerhalb 5 Stdn. wurden verbraucht 205 ccm einer 7,5-prozent. Acetaldehydlösung und 200 Tropfen Kalilauge (5-prozent.).

Nach Erkalten wird mit verd. Essigsäure neutralisiert und erschöpfend mit Benzol ausgezogen, die Lösung über $CaCl_2$ getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das zurückbleibende orangerote Öl im Vakuum fraktioniert. Unter 7 mm Hg werden bei 152—160° als Vorlauf 30 g nicht umgesetzter Veratrumaldehyd zurückerhalten. Der neue Aldehyd folgt dann zwischen 172° und 180°. (Rückstand war rotes Aldehydharz, in der Kälte glasig erstarrend). Ausbeute an Rohfraktion 15 g. Mit wenig heißem Benzol herausgespült, krystallisieren beim Erkalten 12 g blaßgelbe Nadeln[3]). Bei der nochmaligen Destillation siedet der Aldehyd unter 3 mm Hg bei 164° und erstarrt sofort in der Vorlage zu einer gelben Krystallmasse. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt der Aldehyd bei 83,5° zu einer hellgelben Flüssigkeit.

Er ist wenig löslich in Wasser, gut löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform.

0,1104 g Subst.: 0,2784 g CO_2, 0,0625 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_3$ Ber. C 68,82 H 6,30 Gef. C 68,78 H 6,33

[1]) Ber. **40**, 4794 (1907). [2]) Ber. **62**, 302 (1929).

[3]) Die etwas bequemere Kondensation nach Miller u. Kinkelin [Ber. **19**, 525 (1886)] gelingt ebenfalls, die Ausbeute ist jedoch schlechter.

Semicarbazon: Ganz schwach gelbe Nadeln aus verd. Methanol. Schmp. 185°.

0,0645 g Subst.: 9,5 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{12}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 16,87 Gef. N 16,92

Oxim: Farblose Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 82°. (Schmelzmischprobe mit Aldehyd 65—68°).

0,0702 g Subst.: 4,2 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N$ Ber. N 6,76 Gef. N 6,85

Thiosemicarbazon: Aus verd. Alkohol derbe gelbe Blättchen. Schmelzp. 182°.

0,0897 g Subst.: 12,7 ccm N (17°, 743 mm). — 0,1410 g Subst.: 0,1576 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{15}O_2N_3S$ Ber. N 15,84 S 12,09 Gef. N 16,01 S 12,20

Aldazin: In eigelben Blättchen aus viel siedendem Methanol. Schmelzp. 200°.

0,0668 g Subst.: 4,30 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{22}H_{24}O_4N_2$ Ber. N 7,38 Gef. N 7,39

Phenylhydrazon: Gelbe Nadeln aus Methanol. Schmelzpunkt 133°.

0,0612 g Subst.: 5,20 ccm N (12°, 751 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,93 Gef. N 10,06

Vergleich der Eigenschaften

vom 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (Veratrumaldehyd)	vom 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd
Farbe: farblos	blaßgelb
Schmp.: 45°, Schmelze farblos	83,5°, Schmelze gelb
Sdp.: $142^{\circ}_{6\text{ mm Hg}}$	$164^{\circ}_{3\text{ mm Hg}}$
konz. H_2SO_4: löst zitronengelb	löst rot, bei Erwärmen grün
„ bei H_2O-Zusatz: farblos	tiefblau, dann blaue Flocken
„ HCl: löst blaßgelb	löst rotorange, bei Erwärmen grün
„ bei H_2O-Zusatz: farblos	kobaltblau, dann Flocken
„ HNO_3: löst gelb	löst gelb, bei Erwärmen rot
„ bei H_2O-Zusatz: dicker, weißer Niederschlag (am Licht gelb)	weißer Niederschlag, am Licht gelb werdend
Benzidinacetat: gelb	tiefrot
Anilinchlorhydrat: blaßgelb	rot
Phloroglucin-Salzsäure: gelb	tiefrot
schwefels. Permanganat: —	sofort entfärbt

B. 2,3-Dimethoxyzimtaldehyd

Durch Methylierung nach der Vorschrift von H. Decker und O. Koch (a. a. O.) läßt sich aus o-Vanillin das Ausgangsmaterial, der o-Veratrumaldehyd leicht darstellen. Diese Methode ist bei größeren Mengen vorteilhafter als die bei diesem Aldehyd von Pauly und Lockemann[1]) angewandte.

Zur Kondensation mit Acetaldehyd wurden 48 g o-Aldehyd in 350 ccm 60-prozent. Methanol gelöst und dazu innerhalb 6 Stunden 215 ccm einer 7,5-prozent. Acetaldehydlösung, sowie 110 Tropfen der 5-prozent. Kalilauge zugegeben. Temperatur 70—74°. Nach Erkalten werden im Vakuum 200 ccm abdestilliert, der Rest mit verd. Essigsäure neutralisiert und mit Benzol ausgezogen. Der Benzolauszug wird, nach Trocknen mit $CaCl_2$, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand bei vermindertem Druck fraktioniert. Bei 14 mm Hg destillieren von 135—145° 12 g Ausgangsmaterial, bei 176—186° 18 g des neuen Aldehyds. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem Benzol zeigt das Produkt den Schmp. 77,5°, die darnach erfolgte Destillation ergibt bei 5 mm Hg als Sdp. 160 bis 161°. Eine anschließende mehrmalige Umkrystallisation aus Benzol verändert den Schmelzpunkt nicht mehr. Lange farblose Nadeln, schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und leicht löslich in Äther, Benzol, Toluol.

0,1120 g Subst.: 0,2831 g CO_2, 0,0635 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_3$ Ber. C 68,82 H 6,30 Gef. C 69,09 H 6,34

Semicarbazon: Blaßgelbe Nadeln aus verd. Methanol. Schmp. 198°.

0,0524 g Subst.: 7,60 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{12}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 16,87 Gef. N 17,02

Oxim: Farblose Nadeln verd. Alkohol. Schmp. 115°.

0,0544 g Subst.: 3,20 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N$ Ber. N 6,76 Gef. N 6,90

Thiosemicarbazon: Cremefarbige Nadeln aus Methanol. Schmp. 200°.

0,0561 g Subst.: 7,60 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N_3S$ Ber. N 15,84 Gef. N 15,90

[1]) Ann. Chem. **383**, 317 (1911).

Aldazin: Eidottergelbe Blättchen aus viel Äthanol; Schmp. 182,5°.

0,0527 g Subst.: 3,35 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{22}H_{24}O_4N_2$ Ber. N 7,38 Gef. N 7,45

Phenylhydrazon: Braungelbe Nadeln aus verd. Methanol; Schmp. 134°.

0,0618 g Subst.: 5,30 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,93 Gef. N 10,06

Vergleich der Eigenschaften

vom 2,3-Dimethoxybenzaldehyd (o-Veratrumaldehyd)	vom 2,3-Dimethoxyzimtaldehyd
Schmp.: 54°	77,5°
Sdp.: $136°_{11\,mm}$	$160°_{5\,mm}$
konz. H_2SN_4: orange	dunkelrot, beim Erwärmen grün
„ bei H_2O-Zusatz: farblos	dunkelblaue Flocken
„ HCl: gelb	tiefgelb
„ bei H_2O-Zusatz: farblos	blaue Flocken
„ HNO_3: blaßgelb	tiefgelb
„ bei H_2O-Zusatz: dicker, weißer Niederschlag	dicker, weißer Niederschlag, am Licht nicht gelb werdend
Benzidinacetat: orangegelb	rotbraun
Anilin-chlorhydrat: blaßgelb	tiefgelb
Phloroglucin-Salzsäure: gelb	tiefrot
schwefels. Permanganat: —	sofort entfärbt
Ferrichlorid: gelbgrün	tiefgelb

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig.
I. v. W. g. Pl. 2 Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. Printed in Germany